PARIJS

Inscrit aux archives originales du
Centre de Documentation
du C.N.R.S. sous le N°
A. O. 11492

THÈSE

DE DOCTORAT D'ÉTAT ÈS-SCIENCES PHYSIQUE

PRÉSENTÉE

A L'UNIVERSITÉ PIERRE ET MARIE CURIE
(PARIS-VI)

CENTRE UNIVERSITAIRE DU MANS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS-SCIENCES
SPÉCIALITÉ : CHIMIE ORGANIQUE

PAR

Christian MAIGNAN

Sujet de la Thèse :

SYNTHÈSES NOUVELLES D'ALCOYL - 3 CYCLANEDIONES ET DE CYCLÈNE - 3 DIONES - 1,2

SOUTENUE LE 20 JUIN 1975 DEVANT LA COMMISSION D'EXAMEN

M.	P. MAITTE,	PROFESSEUR	PRÉSIDENT
Mlle	J. FICINI,	PROFESSEUR	EXAMINATEURS
MM.	A. THUILLIER,	PROFESSEUR	
	P.-F. CASALS,	PROFESSEUR	
	F. ROUESSAC,	PROFESSEUR	

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548102_0001

Inscrit aux archives originales du
Centre de Documentation
du C.N.R.S sous le N°
A. O. 11492

THÈSE

DE DOCTORAT D'ÉTAT ÈS-SCIENCES PHYSIQUE

PRÉSENTÉE

A L'UNIVERSITÉ PIERRE ET MARIE CURIE
(PARIS-VI)

CENTRE UNIVERSITAIRE DU MANS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS-SCIENCES
SPÉCIALITÉ : CHIMIE ORGANIQUE

PAR

Christian MAIGNAN

Sujet de la Thèse :

SYNTHÈSES NOUVELLES D'ALCOYL - 3 CYCLANEDIONES ET DE CYCLÈNE - 3 DIONES - 1,2

SOUTENUE LE 20 JUIN 1975 DEVANT LA COMMISSION D'EXAMEN

M.	P. MAITTE,	PROFESSEUR	PRÉSIDENT
Mlle	J. FICINI,	PROFESSEUR	EXAMINATEURS
MM.	A. THUILLIER,	PROFESSEUR	
	P.-F. CASALS,	PROFESSEUR	
	F. ROUESSAC,	PROFESSEUR	

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Ce travail a été effectué au Laboratoire de Synthèse Totale de Produits Naturels du Centre Universitaire du Mans sous la direction de Monsieur le Professeur F. ROUESSAC. Je tiens à lui exprimer ma vive reconnaissance pour les conseils et encouragements qu'il a bien voulu me donner.

Je prie Monsieur le Professeur P. MAITTE de croire à ma respectueuse reconnaissance pour m'avoir fait l'honneur de présider le jury de cette thèse.

Ma gratitude va également à Mademoiselle J. FICINI, Professeur et à Messieurs A. THUILLIER et P.F. CASALS, Professeurs, qui ont bien voulu accepter de juger ce travail.

Je remercie enfin C. ALEXANDRE et D. JOULAIN pour leur collaboration amicale.

P L A N

page

1ère PARTIE

CHAPITRE I - ETUDE D'UNE REACTION D'ELIMINATION CONDUISANT A QUELQUES CYCLENEDIONES

Introduction et but des travaux 1

A - Préparation des α-dicétones 7

B - Préparation des Acétoxy-2 cyclène-2 ones-1 13

C - Bromation des acétates d'énols 15

D - Réaction d'élimination 17

CHAPITRE II - REACTIVITE DE LA CYCLOPENTENE-3 DIONE-1,2

I - Propriétés physiques 24

II - Autre essai de synthèse 26

III - Propriétés chimiques 30

2ème PARTIE

Introduction et but des travaux 38

CHAPITRE I - ACTION D'UN MILIEU ACIDE SUR QUELQUES (ALCENE-1 YL)-2 HYDROXY-2 CYCLANONES

I - Préparation des α-cétols I 42

II - Action de H_2SO_4 20 % sur les cétols 46

a) Réaction de deshydratation observée à partir de cétols Ia 47

b) Réaction d'agrandissement de cycle observée à partir de cétols Ib 48

c) Réaction d'isomérisation observée à partir de cétols Ic conduisant aux alcoyl-3 cyclane-diones-1,2 52

III - Etude du mécanisme d'isomérisation des cétols Ic

1) Réactions complémentaires 57

2) Mécanisme et réactions de la littérature pouvant s'en rapprocher 59

CHAPITRE II - COMPORTEMENT DE QUELQUES α,β-EPOXY-CETONES SPIRANIQUES EN MILIEU ACIDE

Introduction et but des travaux 67

I - Préparation des OXA-1 spiro [2,4] heptanones-4 et OXA-1 spiro [2,5] octanones-4 substituées 71

II - Assignation des structures des époxy-cétones obtenues 74

III - Comportement en milieu acide des spiro-époxy-cétones 78

IV - Etude du mécanisme 83

CHAPITRE III - GENERALITES SUR LES ALCOYL-3 CYCLANEDIONES-1,2 ET CONCLUSION DE LA 2ème PARTIE 86

CONCLUSION GENERALE 90

PARTIE EXPERIMENTALE 91

Ière P A R T I E

Nous développerons dans le premier chapitre une méthode de préparation des cyclène-3 diones-1,2 par une réaction d'élimination effectuée en milieu aqueux de pH neutre ou légèrement acide au départ d'acétoxy-2 bromo-4 cyclène-2 ones-1.

Dans le second chapitre, nous étudierons la réactivité de l'une des cyclène diones ainsi préparées : la cyclopentène-3 dione-1,2.

Ier CHAPITRE

ETUDE D'UNE REACTION D'ELIMINATION CONDUISANT A QUELQUES CYCLENEDIONES

INTRODUCTION ET BUT DES TRAVAUX

Parmi toutes les méthodes de préparation des cétones α,β-éthyléniques, les plus fréquemment rencontrées consistent à éliminer un groupement se situant en β de la fonction carbonyle (deshydratation des β cétols, desamination des bases de Mannich) ou à deshydrohalogéner une α-halogéno-cétone.

Cette deshydrohalogénation est obtenue (malgré les transpositions de FAWORSKY possibles (1)) souvent par emploi de nombreux milieux basiques organiques (pyridine, collidine, morpholine, quinoléïne, alcoolates) (2) ou minéraux (hydroxydes de métaux alcalins), d'halogénures de métaux (iodure de potassium) (3), ou d'autres réactifs tel le nitrate d'argent ou les sels de tétraalcoylammonium (4).

---

(1) B. TCHOUBAR, Bull. Soc. Chim:, 1955, p. 1363.

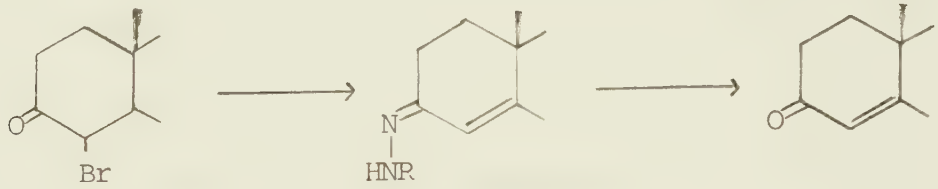
(2) - M. MOUSSERON, R. JACQUIER et A. FONTAINE, Bull. Soc. Chim.,1952, p. 767.
- E.W. WARNHOFF, J. Org. Chem., 1962, 27, 4587.
- N.H. GROMWELL et Coll., J. amer. chem. Soc., 1960, 82, 1237 ; 1962, 84, 983 ; 1964, 86, 1553.
- R.E. LYLE et A. COVEY, J. amer. chem. Soc., 1953, 75, 4973.

(3) N.H. GROMWELL, R.P. AYER et W. FOSTER, J. amer. chem. Soc., 1960, 82, 130.

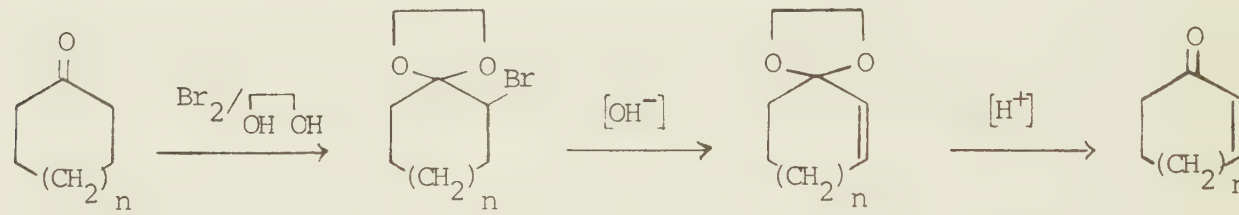
(4) - D.N. KEVILL, N.H. GROMWELL et G.A. COPPENS, J. amer. chem. Soc., 1964, 86, 1553 et références citées.
- A. RAPHALEN et G. STURTZ, Bull. Soc. Chim., 1971, 8, p. 2962.

Les conditions opératoires ainsi que la réactivité des composés éthyléniques formés, nécessitent souvent la protection préalable de la fonction carbonyle.

Ainsi E. KENDALL et V. MATTOX (5) protègent-ils (exemple ci-dessous) le carbonyle sous forme d'hydrazone, ce qui augmente du même coup la mobilité de l'halogène.



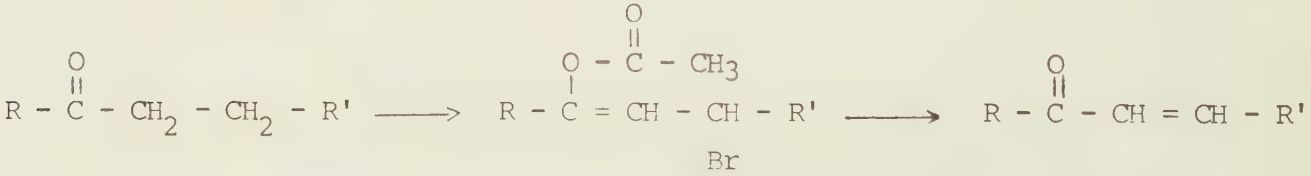
Plus récemment, E. GARBISCH (6) décrit une préparation de cyclène-2 one par l'intermédiaire d'un dioxolanne.



n = 0 à 3

Cette méthode a été également utilisée avec succès dans la préparatic de cyclopenténones (7) et d'aldéhydes α,β-éthyléniques (8).

Dans ce travail, nous avons étudié le passage d'une cétone saturée du type A à l'énone correspondante C via un acétate d'énol bromé du type B (Schéma I).



A B C

Schéma I

(5) E. KENDALL et V. MATTOX, J. amer. chem. Soc., 1948, 70, 882.

(6) W. GARBISCH, J. Org. Chem., 1965, 30, 2109.

(7) L. NOVAK et C. SZANTAY, Synthesis, 1974, 5, 353.

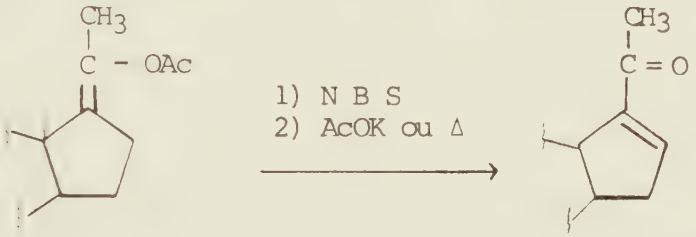
(8) E. ELKIK, Bull. Soc. Chim., 1968, p. 283.

Cette voie, dont on trouve seulement quelques exemples dans la littérature brièvement rapportés ci-après, n'avait jamais été étudiée méthodiquement. De plus, les conditions décrites semblaient trop agressives pour de nombreuses énones.

Dans le schéma I ci-dessus, on devait trouver les meilleures conditions pour effectuer la réaction d'élimination B ⟶ C, dans laquelle, déblocage du carbonyle et création de l'énone ne devaient constituer qu'une seule étape.

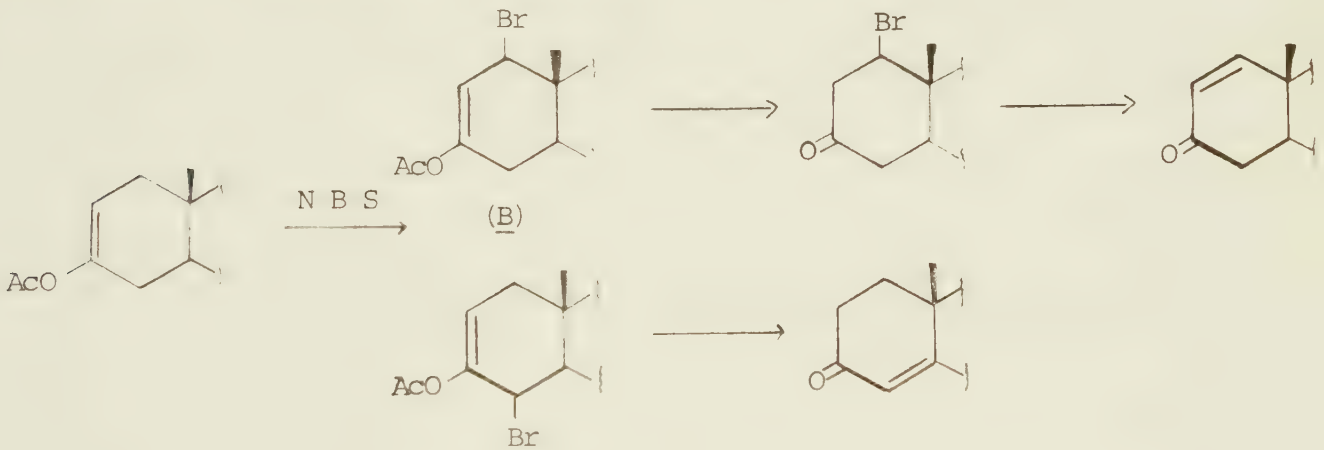
Exemples rapportés dans la littérature

C. DJERASSI et C. SCHOLZ (9) transforment le triacétoxy-3 (α), 12 (α), 20 prégnène en diacétoxy-3 (α), 12 (α) céto-20 prégnène correspondant par bromation avec le N-bromosuccinimide (N B S) puis chauffage du produit brut de réaction ou emploi d'acétate de potassium.



L'acétate d'énol bromé, intermédiaire supposé, n'est pas isolé et les conditions opératoires pour provoquer l'élimination sont énergiques.

M. RUBIN et H. ARMBRECHT (10), obtiennent deux isomères par bromation de l'acétate d'énol du cholestène.



L'isomère de type B conduit au composé insaturé en 2 étapes (cétonisation et débromhydratation).

---

(9) C. DJERASSI et C. SCHOLZ, J. Org. Chem., 1949, 14, 660.

(10) M. RUBIN et H. ARMBRECHT, J. amer. chem. Soc., 1953, 75, 3513.

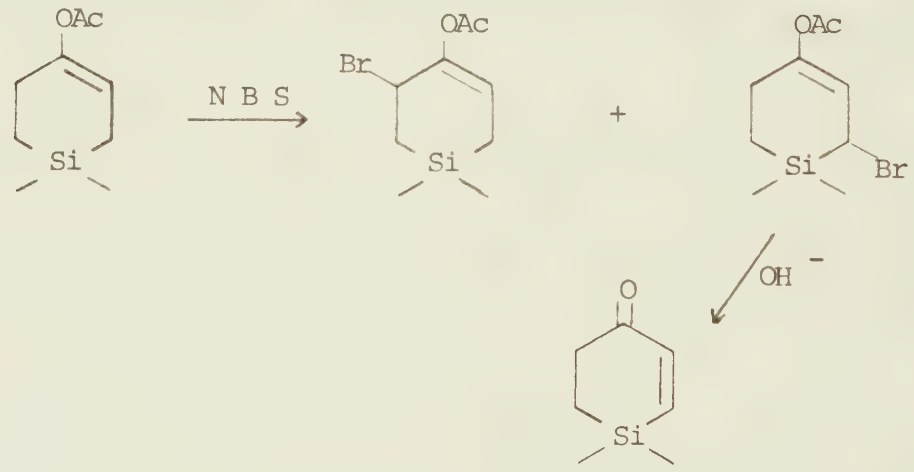
A une date postérieure au début de nos travaux (11), J.J. RIEHL et F. JUNG (12) utilisent cette méthode pour obtenir des aldéhydes éthyléniques simples.

$$R - CH_2 - CH = CH - O\text{-}A\,C \xrightarrow[2)\ \Delta \text{ ou } OH^-]{1)\ N\ B\ S} R - CH = CH - CHO$$

L'action du N B S conduit à un produit bromé intermédiaire non isolé qui est transformé par élimination thermique ou basique.

A. KNOTT et M. MELLOR (13) à partir d'un dibromo diacétate obtiennent la dienedione attendue en milieu acide (HCl 2 N).

R.A. FELIX et W.P. WEBER (14) procèdent par une élimination de ce type dans l'exemple particulier ci-dessous :



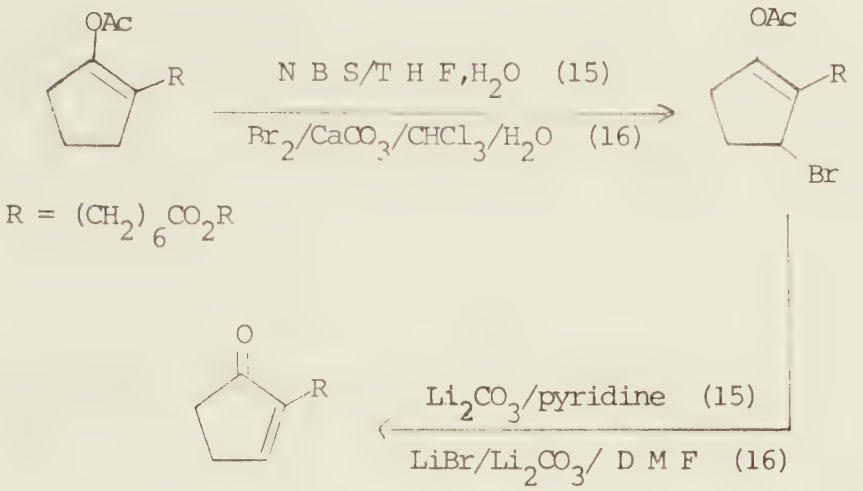
(11) C. MAIGNAN, J.C. GRANDGUILLOT et F. ROUESSAC, Bull. Soc. Chim., 1970, p. 2019.

(12) J.J. RIEHL et F. JUNG, Tetrahedron Letters, 1969, 3139.

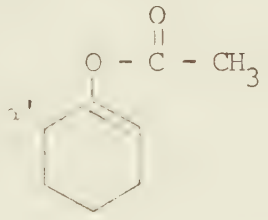
(13) A. KNOTT et M. MELLOR, J. Chem. Soc., 1971, 670.

(14) R.A. FELIX et W. WEBER, J. Org. Chem., 1972, 37; 2323.

Enfin, dans le domaine des prostaglandines F.S. ALVAREZ et Coll. (15) et V. DAVID et R. IKAN (16) dans des conditions opératoires différentes obtiennent des cyclopenténones substituées à partir de bromo-3 acétoxy-1 cyclopentène.



Lors de la recherche du domaine d'étude de cette réaction, il nous est apparu dès le début de nos travaux que cette méthode de synthèse d'énones conjuguées se heurtait dans certains cas à la difficulté d'obtention des acétates d'énols bromés du type B. En effet, la bromation en position allylique de l'acétate d'énol n'est pas toujours régiospécifique dans les cas où des atomes d'hydrogènes sont situés en α et α' de la double liaison. Ainsi, dans l'exemple de RUBIN et ARMBRECHT (10), la bromation se fait sur 2 carbones et d'une manière générale dans une structure telle que 1, les atomes d'hydrogène situés en α' sont préférentiellement substitués avec un réactif tel le N B S qui libère des radicaux brome.



1

Nos conclusions ont été confirmées depuis par K. SCHANK et W. PACK (17).

---

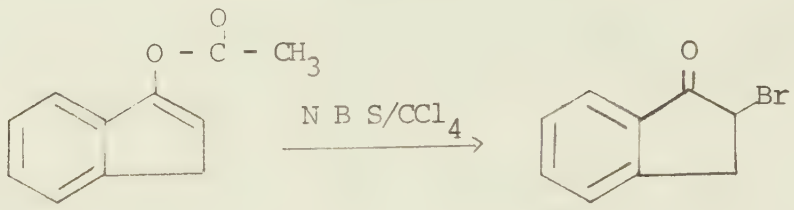
(15) F. ALVAREZ, D. WREN et A. PRINCE, J. amer. chem. Soc., 1972, 94, 7823.

(16) V. DAVID et R. IKAN, J. Org. Chem., 1974, 39, 2637.

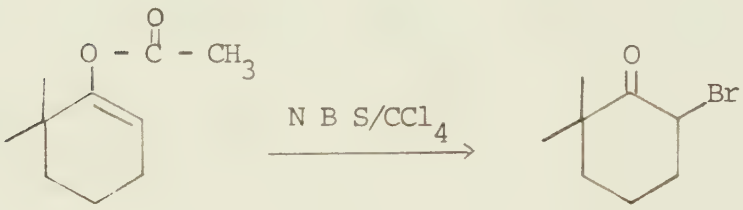
(10) Référence déjà citée p. 3.

(17) K. SCHANK et W. PACK, Ber., 1969, 102, 1892.

D'autre part, dans deux cas où le N-bromosuccinimide devait conduire sur des acétates d'énols à des produits uniques de substitution, nous avons noté un autre type de réaction : l'acétoxy-1 indène 2 et l'acétoxy-2 diméthyl-3,3 cyclohexène-1 4 conduisent aux cétones α-bromées correspondantes 3 et 5.



2 3



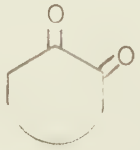
4 5

Des résultats comparables à cette bromation anormale sont obtenus par C. DJERASSI et C. LENK (18) lors de l'iodation d'acétates d'énols par le N-iodosuccinimide.

Enfin, nous avons observé que les acétates d'énols bromés étaient en général assez peu stables, notamment lorsque la molécule pouvait s'aromatiser par débromhydratation. Il en est ainsi pour le composé 6 par réaction d'élimination-1,2 suivie de tautomérisation:

6

Devant ces difficultés, nous nous sommes bornés à étudier une catégorie de composés ne devant pas présenter ces réactions non désirées, en l'occurence les dicétones alicycliques présentant dans leurs structures un enchaînement carboné du type 7.



7

(18) C. DJERASSI et C.T. LENK, J. amer. chem. Soc., 1953, 75, 3494.

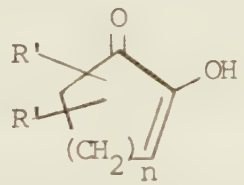
En effet, la bromation par le N B S de l'acétate d'énol devient dans ce cas régiospécifique par suite de la présence du carbonyle non énolisé, et par ailleurs, la bromation anormale (passages 2 ⟶ 3, 4 ⟶ 5) n'apparaît pas de façon appréciable.

Nous rapportons donc ici, dans ce premier chapitre, des exemples d'utilisation de cette séquence (passage B à C) présentant beaucoup d'intérêt pour 2 raisons : d'une part, des conditions opératoires très douces suffisent pour effectuer cette réaction (milieu aqueux non basique) et, d'autre part, en fonction du choix des α-dicétones 7 de départ, il est possible d'obtenir des cyclènediones dont la plupart étaient encore non décrites ou difficiles d'accès.

SYNTHESES DE QUELQUES CYCLENE-3 DIONES-1,2

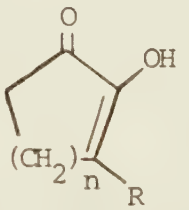
A - PREPARATION DES α-DICETONES DE DEPART

Nous avons porté notre choix sur quelques cyclanediones de type I et II ; la présence de R dans cette dernière structure permettant deux possibilités de bromation allylique.



n = 1,2, 3 - R' = R' = H ou CH_3

I



n = 1 ou 2 R = alcoyle

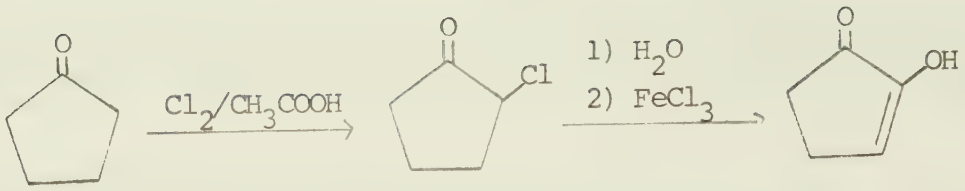
II

a) Diones de type I

- La cyclopentanedione-1,2 8 a été préparée selon la méthode de R. ACHESON (19) consistant à chlorer la cyclopentanone, hydrolyser le dérivé obtenu et enfin à oxyder "in situ" par du chlorure ferrique en solution aqueuse, à chaud.

---

(19) R. ACHESON, J. Chem. Soc., 1956, 4232.

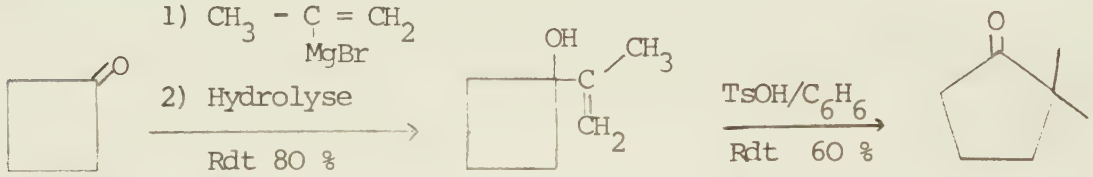


8

- La diméthyl-3,3 cyclopentanedione-1,2 14, non décrite dans la littérature, est préparée à partir de la diméthyl-2,2 cyclopentanone 11.

11, laborieuse à synthétiser (20,21), a été obtenue par agrandissement de cycle de l'isopropényl-1 cyclobutanol 10 (22).

L'alcool 10, obtenu par action du magnésien du bromo-2 propène sur 9 suivie d'hydrolyse conduit par isomérisation au moyen d'acide paratoluène sulfonique dans le benzène à 11, seul produit isolé après distillation.



9 10 11

En s'inspirant des travaux de SALMON-LEGAGNEUR et J. RABADEUX (23) sur les cyclopentanones α,α-disubstituées, 11 a été traitée par deux équivalents de dibromure de dioxanne conduisant par cette technique au dérivé dibromé 12.

12 caractérisé par son spectre I R (bande carbonyle à 1765 cm^{-1}) et de R M N (un singulet à δ 1,23 ppm (2 CH_3) et deux triplets centrés à δ 1,98 ppm et 2,83 ppm), est transformé en dérivé gem-dimorpholiné 13 par action d'un excès de morpholine. 13, non purifié, conduit par hydrolyse acide (HCl 6 N / 60°) à la dicétone 14 qui se trouve sous forme monoénolisée (Rdt 90 %).

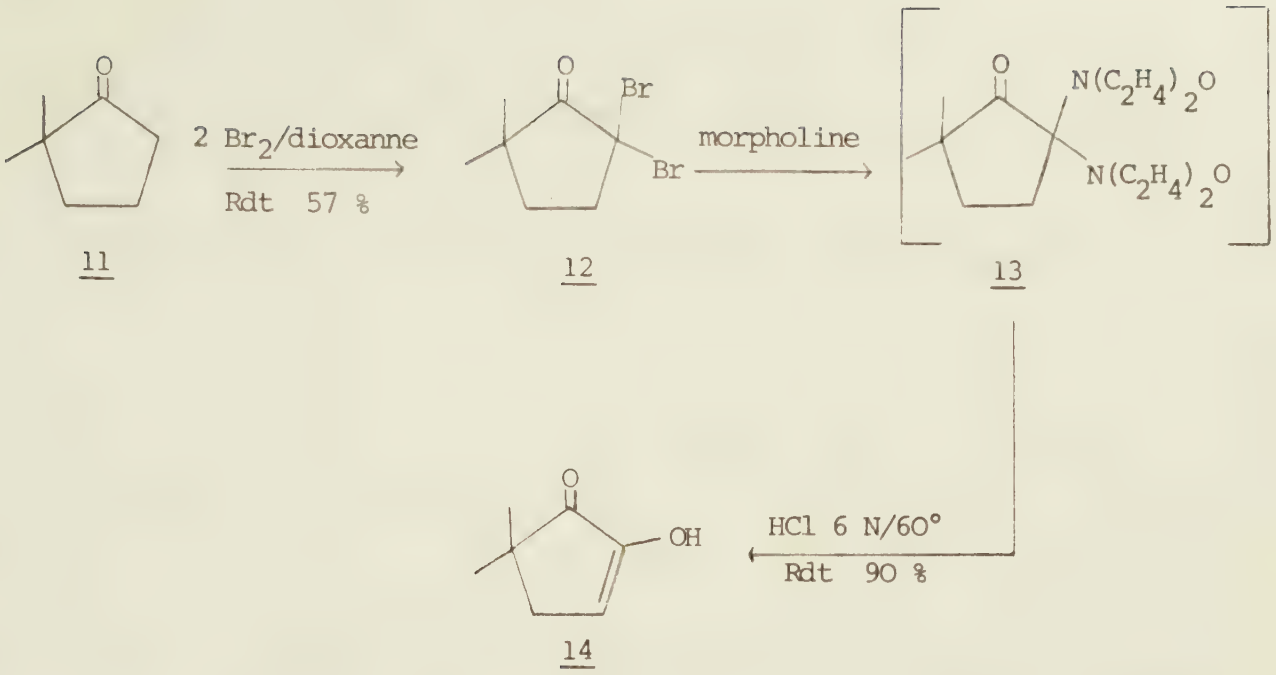
---

(20) C.F. WILCOSE et M. MESICOV, J. Org. Chem., 1960, 25, 1841-1844.

(21) R.T. COULEY, Rec. Trav. Chim., 1962, 81, 198-201.

(22) C. BONNANS, Communication personnelle, Travaux à paraître.

(23) F. SALMON-LEGAGNEUR et J. RABADEUX, Bull. Soc. Chim., 1967, p. 1318.



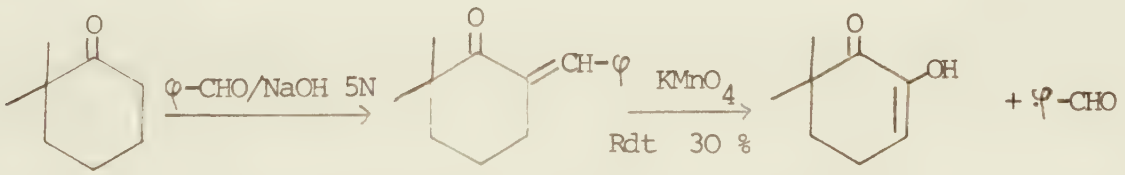
11 12 13 14

Le spectre I R de 14, présente des bandes d'absorption complexes ($\nu_{C=O}$ à 1720 cm^{-1} et épaulement à 1700 cm^{-1}, $\nu_{C=C}$ à 1660 cm^{-1} et 1635 cm^{-1} et ν_{OH} centrée à 3320 cm^{-1}).

Son spectre de R M N possède un singulet à δ1,1 ppm (2 CH_3), un doublet à δ2,3 ppm (CH_2) et un triplet à δ6,3 ppm (H).

- La diméthyl-3,3 cyclohexanedione-1,2 17 a fait l'objet de nombreux essais de synthèse. Dans la littérature en effet, les procédés d'obtention donnent de mauvais rendements (24, 25).

Au départ de la diméthyl-2,2 cyclohexanone 15 préparée et purifiée selon (26) nous avons repris la méthode décrite par W. REUSCH et R. Le MAHIEU (24) qui consiste à faire le dérivé benzylidénique de 15 que l'on oxyde par $KMnO_4$.



15 16 17

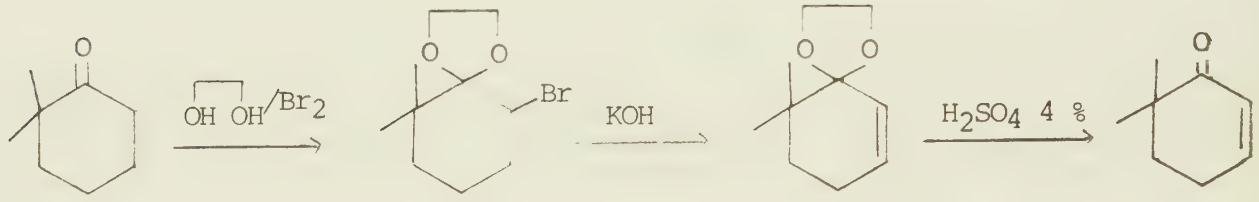
(24) W. REUSCH et R. Le MAHIEU, J. amer. chem. Soc., 1964, 86, 3068.

(25) K. CAVILL et D.H. SOLOMON, Austral. J. Chem., 1962, 15, 764.

(26) J.J. BARIEUX et J. GORE, Bull. Soc. Chim., 1971, p. 1649.

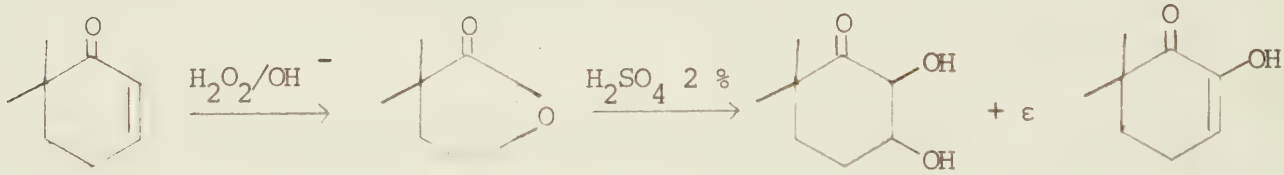
Le rendement de la réaction d'oxydation décrit par ces auteurs n'est que de 13 %. En répétant plusieurs fois cette réaction tout en variant la quantité de $KMnO_4$ (toujours en défaut par rapport à 16), le rendement peut être sensiblement amélioré (~30 %). Mais, 17, difficilement séparable du benzaldéhyde formé lors de l'oxydation, nous a incité à rechercher une autre voie d'accès.

-La diméthyl-6,6 cyclohexène-2 one-1 20, obtenue suivant le procédé de W.E. GARBISCH (6) par la séquence ci-dessous a été oxydée en époxyde 21 (27).



15 18 19 20

L'ouverture de 21 en milieu sulfurique (H_2SO_4 2 %) conduit en majorité au diol 22, la dihydroxy-2,3 diméthyl-6,6 cyclohexanone. La dione 17 n'est présente dans le mélange qu'en très faible quantité (2 à 3 %). L'action de différents milieux acides ou de l'anhydride acétique sur 22 ne permet pas le passage à la dione cherchée ou à son acétate d'énol.



20 21 22 17

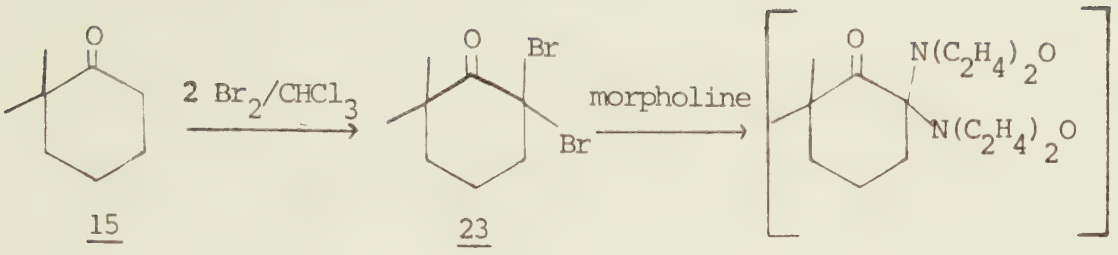
-A partir de la dibromo-2,2 diméthyl-6,6 cyclohexanone 23 obtenue selon la méthode classique de bromation ($Br_2/CHCl_3$), nous avons alors repris le procédé déjà utilisé pour le composé 14.

23, traité par un excès de morpholine suivie d'une hydrolyse acide est transformé avec un rendement de 70 % en α-dione 17.

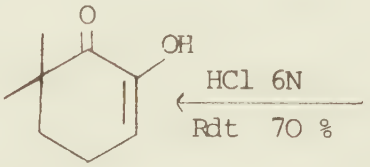
---

(6) Référence déjà citée p. 2.

(27) R.L. WASSON et H.O. HOUSE, Org. Synth., 1957, 37, 58.

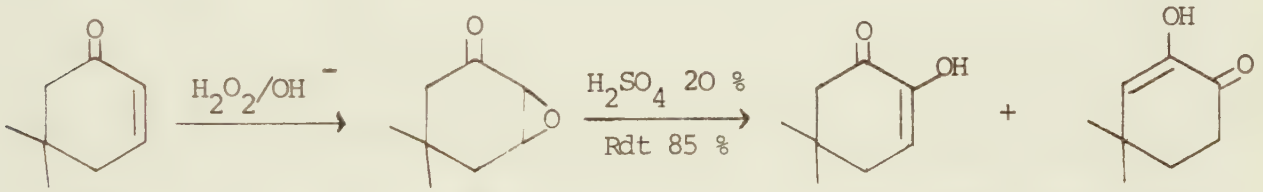


15 23



17

- La diméthyl-5,5 cyclohexanedione-1,2 26 n'a pu être obtenue pure. En effet, par oxydation de la diméthyl-5,5 cyclohexène-2 one-1 24, préparée selon (28), et ouverture de l'époxyde 25 (27) par H_2SO_4 20 % à reflux 3 heures, nous obtenons les 2 composés tautomères 26 et 27 dans le rapport 65 : 35 déterminé à partir du spectre R M N du mélange.



24 25 26 65 : 35 27

Le composé 26 possède notamment en R M N un triplet à δ 5,81 ppm caractéristique de son hydrogène éthylénique, alors que 27 présente un singulet à δ5,73 ppm. Les 2 isomères 26 et 27 n'ont pu être séparés.

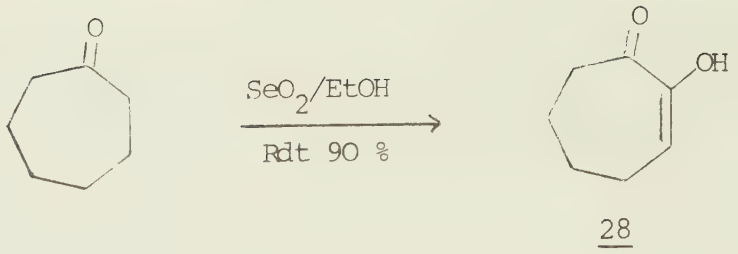
- L'obtention de la cycloheptanedione-1,2 28 par oxydation sélénieuse de la cycloheptanone se fait sans difficulté particulière (29).

---

(28) R. FRANK et H. HALL, J. amer. chem. Soc., 1950, 72, 1645.

(27) Référence déjà citée p. 10.

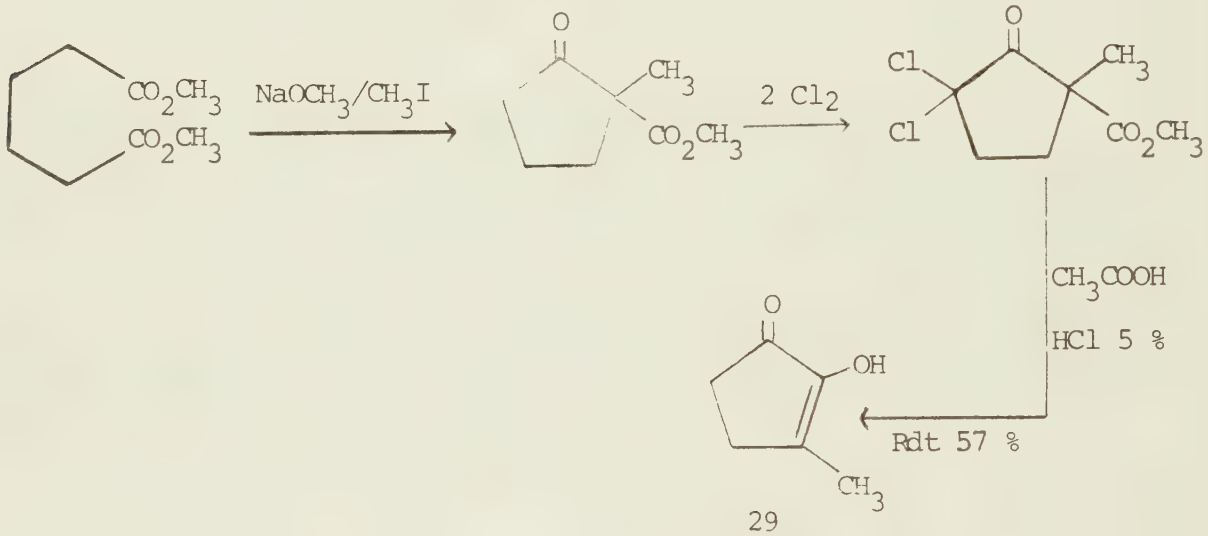
(29) W. WANDER HAAR, C. VOTER et V. BANKS, J. Org. Chem., 1949, 14, 836.



28

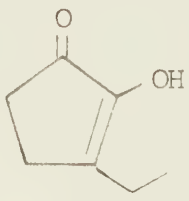
b) Diones de type II

- La méthyl-3 cyclopentanedione-1,2 29 est préparée selon C. LEIR (30) au départ de l'adipate de méthyle par la séquence ci-dessous :

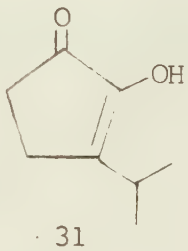


29

- L'éthyl-3 cyclopentanedione-1,2 30 et l'isopropyl-3 cyclopentanedione-1,2 31 dont l'accès a fait l'objet d'une étude particulière qui sera développée dans la 2ème partie de ce travail, ont été obtenues par une nouvelle méthode faisant appel à une isomérisation en milieu sulfurique aqueux d'α-cétols.



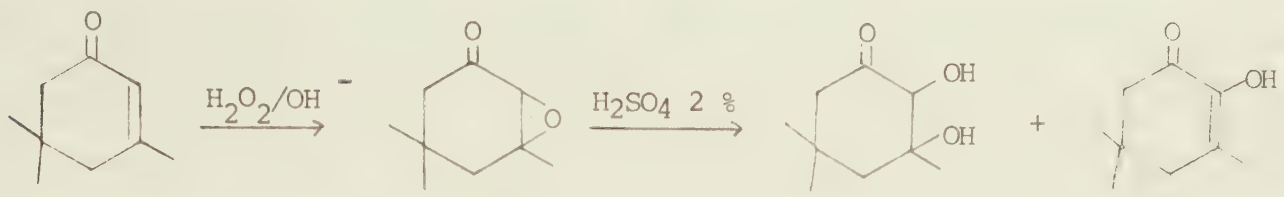
30



31

(30) C. LEIR, J. Org. Chem., 1970, 35, 3203.

- La triméthyl-3,5,5 cyclohexanedione 34 est préparée à partir de l'isophorone. L'hydrolyse de l'époxyde 32 (27) conduit à un mélange de diol 33 et de dione 34.



32 33 34

Mais, en soumettant, comme F. BORDWELL et K. WELLMAN l'ont suggéré (31), ce mélange à l'action de l'anhydride acétique, l'acétate d'énol de la dione 34 est obtenu directement (33, par deshydratation dans le milieu réactionnel conduisant au même produit). La triméthyl-3,5,5 cyclohexanedione n'a donc pas besoin d'être préalablement purifiée.

B - PREPARATION DES ACETOXY-2 CYCLENE-2 ONES-1

Les cyclanediones de type I et II préparées précédemment sont transformées sans difficulté et avec un bon rendement (généralement supérieur à 80 %) en monoacétates d'énols correspondants Ia ou IIa par simple reflux dans l'anhydride acétique.

Les composés 35 à 44 très stables, purifiés soit par cristallisation, soit par distillation sont identifiés par leurs caractéristiques spectrales (Tableau I).

---

(27) Référence déjà citée p. 10.

(31) F. BORDWELL et K. WELLMAN, J. Org. Chem., 1963, 28, 1347-52.

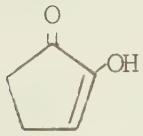
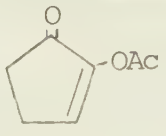
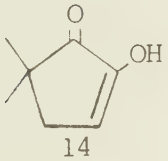
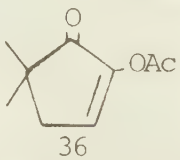
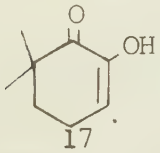
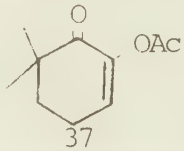
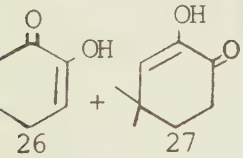
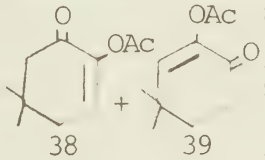
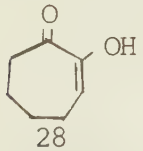
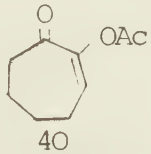
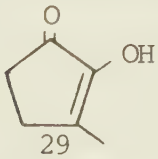
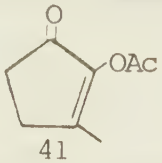
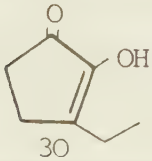
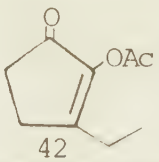
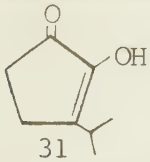
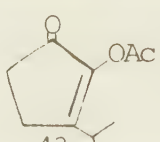
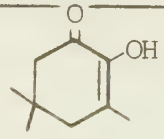
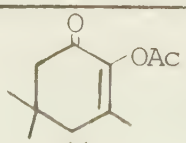
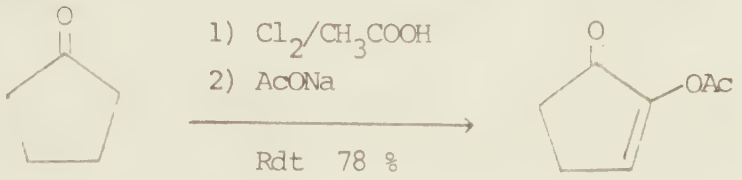
Diones de départ	Acétates d'énols I a	Rdt	Spectres I R (cm^{-1}) $\nu_{C=O}$	$\nu_{C=C}$	Spectres de R M N (δ ppm) $-CO-CH_3$	$=CH$
 8	 35	50 %	1770 1720	1615	2,20 (s)	7,20 (t)
 14	 36	83 %	1770 1720	1620	2,17 (s)	7,20 (t)
 17	 37	80 %	1750 1680	1650	2,13 (s)	6,35 (t)
 26 + 27	 38 + 39	92 %	1755 1690	1650	2,28 (s) 2,10 (s)	6,25 (t) (38 6,10 (s) (39
 28	 40	85 %	1760 1680		2,10 (s)	6,30 (t)
	Acétates d'énols II a					
 29	 41	94 %	1770 1720	1650	2,18 (s)	
 30	 42	57 %	1770 1715	1650	2,23 (s)	
 31	 43	63 %	1770 1720	1650	2,19 (s)	
33 +  34	 44	89 %	1760 1690	1660	2,13 (s)	

TABLEAU I

L'acétoxy-2 méthyl-3 cyclopentène-2 one-1 41 est déjà décrite dans la littérature (32).

Il en est de même de l'acétoxy-2 cyclopentène-2 one-1 35 (33) pour laquelle une synthèse parue depuis le début de nos travaux (11) utilise une voie plus rapide à partir de la cyclopentanone.



35

Les acétates d'énols isomères 38 et 39 ont été identifiés par comparaison de leurs spectres de R M N avec ceux décrits par F. BORDWELL (31). La proportion de départ entre les 2 isomères est la même que celle des deux énols initiaux.

C - BROMATION DES ACETATES D'ENOLS 35 à 44

Par suite de l'instabilité des dérivés bromés obtenus et de la différence de réactivité entre les acétates d'énols, cette réaction est plus difficile à effectuer. Nous avons suivi le mode opératoire classique de bromation sélective en position allylique (34), c'est à dire action d'un équivalent de N-bromosuccinimide à reflux dans CCl_4 anhydre comme solvant, en présence de péroxyde de benzoyle. La réaction est généralement amorcée à l'aide d'une lampe à incandescence de 200 W.

Les résultats, rassemblés dans le tableau II nous permettent de constater qu'au départ des acétates d'énols du type Ia, le seul composé défini isolable est dans tout les cas l'acétoxy-2 bromo-4 cyclène-2 one-1 possédant un atome de brome sur le cycle. De même, au départ des structures IIa 41 et 44, la présence d'un méthyle ne modifie pas l'orientation de la bromation (composés 50 et 51).

---

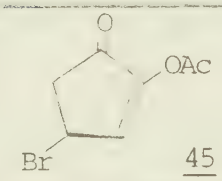
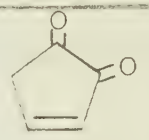
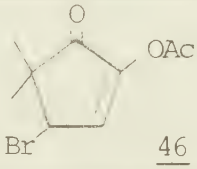
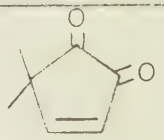
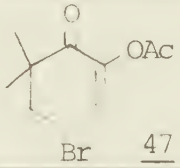
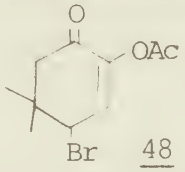
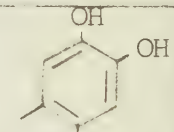
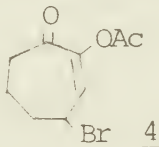
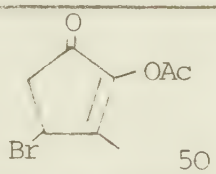
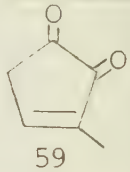
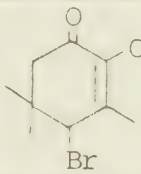
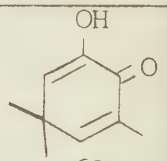
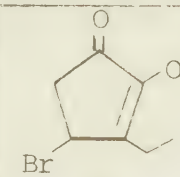
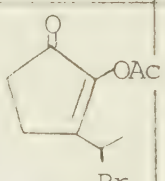
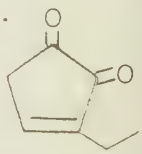
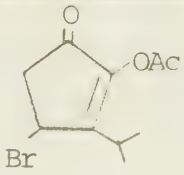
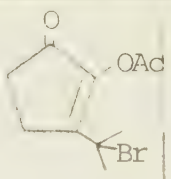
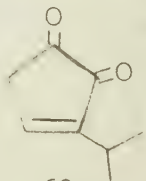
(32) J. ERICKSON et F. COLLINS, J. Org. Chem., 1965, 30, 1050.

(33) G. HESSE et H. FRIEDRICH, Liebigs Ann. Chem., 1970, 736, 134-140.

(11) Référence déjà citée p. 4.

(31) Référence déjà citée p. 13.

(34) - C. DJERASSI, Chem. Rev., 1948, 43, 271.

cétates e départ	Acétoxy-2 bromo-4 cyclène-2 one-1	Rdt	Spectres de R M N (δ ppm)	Composés isolé après action d'
35	 45	83 %	5,20 (m) (CHBr) 7,40 (d) (= CH)	 57
36	 46	75 %	4,90 (d) (CHBr) 7,25 (d) (= CH)	 58
37	 47	45 % *	5,10 (m) (CHBr) 6,50 (d) (= CH)	
8 + 39	 + 39 48		4,78 (d) (CHBr) 6,60 (d) (= CH)	 65
40	 49	75 % *	5,10 (m) (CHBr) 6,30 (d) (= CH)	
41	 50	85 %	5,10 (m) (CHBr) 2,05 (s) (CH_3)	 59
44	 51	48 %	4,43 (m) (CHBr) 1,96 (s) (CH_3)	 60
42	 +  52 (60-65 %) 53 (35-40 %)	65 % *	5,10 (m) (CHBr) 1,15 (t) (CH_3) 52 1,84 (d) (CH_3) 53	 61
43	  54 (50-55 %) 55 (45-50 %)	72 % *	5,20 (m) (CHBr) 1,13 (d) (2 CH_3) 54 1,80 (q) (2 CH_3) 55	 62

Rendements en produit brut

Ces composés 45 à 51 ne peuvent être conservés plus de quelques jours au froid et à l'abri de l'air. 45, 50 et 51 ont pu toutefois être purifiés par recristallisation dans un mélange éther/éther de pétrole (1 : 1), 45 et 46 d'autre part sont distillables sous vide poussé. Par contre, 47 et 49 ont été utilisés sans autre purification possible pour l'étude de la réaction d'élimination.

Dans le cas particulier du mélange des isomères 38 et 39, seul 38 est transformé, mais le dérivé bromé 48 est trop instable pour être séparé de 39 par distillation.

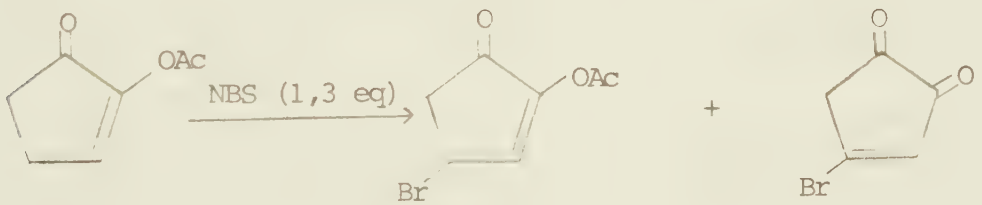
Au départ des structures IIa (R = éthyle ou isopropyle), il apparaît clairement par examen des spectres de R M N des produits bruts obtenus après bromation qu'il y a compétitivité entre la substitution d'un hydrogène du cycle (52, 54) et d'un hydrogène de la chaîne (53, 55) par un brome.

Malheureusement, pour ces exemples, il n'a pas été possible de séparer les deux isomères ni par distillation, ni par chromatographie sur gel de silice. L'étude de la réaction d'élimination n'a pu être réalisée en conséquence, que sur des mélanges 52 + 53 et 54 + 55.

Remarque

Lorsque l'on fait réagir deux équivalents de N B S sur les acétates d'énols précédents, on note une baisse de rendement en produit bromé cherché et la présence de divers mélanges inséparables par distillation qui n'ont pu être identifiés.

Par contre, si l'on fait réagir sur 35 1,3 à 1,5 équivalents de N B S, la distillation du résidu conduit au composé 45, purifiable, accompagné du composé cristallisé 56 (F = 125-128°).



35 45 56

La bromo-4 cyclopentène-3 dione-1,2 56 dont le spectre I R présente deux bandes $\nu_{C=O}$ à 1760 cm^{-1} et 1700 cm^{-1} et une bande $\nu_{C=C}$ à 1560 cm^{-1}, et dont le spectre de R M N comporte un doublet à δ 3,41 ppm (2 H) et un multiplet fin à δ 7,20 ppm (H) est très stable. Son obtention est étudiée dans le paragraphe suivant.

D - REACTION D'ELIMINATION

a) Préparation de cyclènediones par agitation dans l'eau

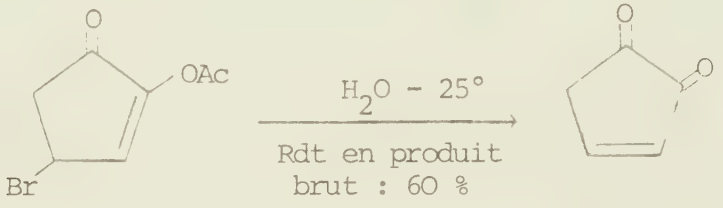
Les bromo-4 acétoxy-2 cyclène-2 ones-1 précédentes, ont fait l'objet de nombreux essais d'hydrolyse. Ces tentatives nous ont permis de trouver

les conditions les plus douces pour effectuer la réaction d'élimination.

C'est ainsi que pour la plupart des dérivés bromés 45 à 55, l'agitation dans l'eau, à des températures variant de 25° à 90°C, jusqu'à obtention d'une phase homogène, permet le passage aux cyclenediones correspondantes avec des rendements reproductibles.

- Cyclopentène-3 dione-1,2 57

La réaction d'élimination, particulièrement aisée, se fait à température ambiante en trois heures environ.



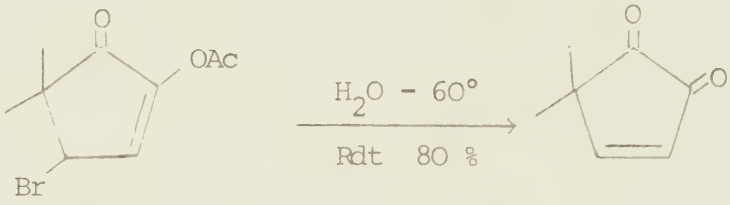
45 57

La cyclopentène-3 dione-1,2 57 est extraite au chloroforme et recristallisée dans l'éther à froid (F = 85°). Sa grande solubilité dans l'eau et sa fragilité entraînent un rendement de l'ordre de 60 % en produit brut et 40 % en produit recristallisé bien que la réaction semble totale.

Ses propriétés physiques et chimiques seront étudiées dans le deuxième chapitre de cet exposé.

- Diméthyl-5,5 cyclopentène-3 dione-1,2 58

A 60°, la réaction est totale après agitation de 46 pendant deux heures dans l'eau.



46 58

Moins soluble dans l'eau que 57, cette α dicétone est extraite sans difficulté (F = 49°).

En I R, les bandes carbonyle de 58 sont nettement séparées : à 1770 cm^{-1} bande fine du carbonyle non conjugué et à 1720 cm^{-1} bande large et forte du carbonyle conjugué. La double liaison donne une bande à 1570 cm^{-1}.

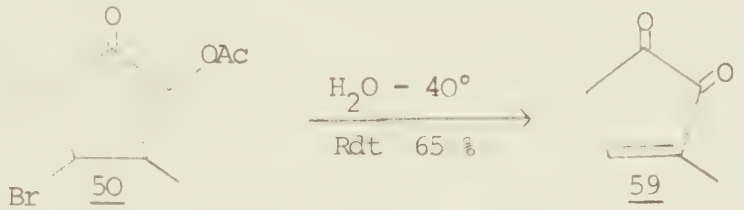
Son spectre de R M N présente deux hydrogènes éthyléniques sous forme de deux doublets symétriques à δ 6,68 ppm (H_3) et 7,84 ppm (H_4) (J = 7 cps). Le gem-diméthyle donne un signal sous forme d'un singulet fin à δ 1,30 ppm.

Le spectre U V présente un maximum d'absorption à 246 nm (ε = 6097).

Cette dione peut être purifiée par C P V (SE 30 de 1,50 m à 125°), ce qui prouve sa grande stabilité thermique par rapport à 57. Le groupement gem-diméthylé empêche le carbonyle de passer sous forme énol, ce qui conduirait à une hydroxy-cyclopentadiénone peu stable.

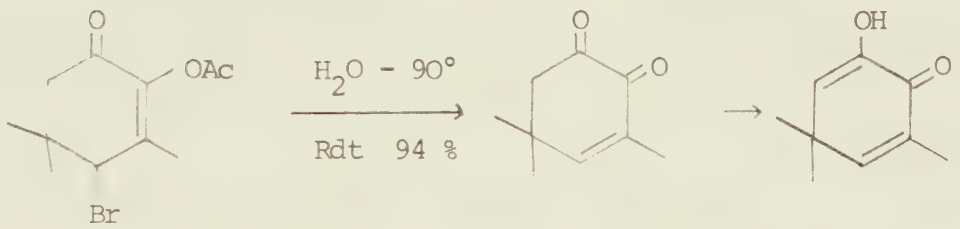
- Méthyl-3 cyclopentène-3 dione-1,2 59

L'élimination est observée après deux heures à 40°C. L'extraction conduit à un composé cristallisé (Rdt 65 %) F = 86° (Litt. (35) 85°).



La structure de 59 est confirmée par ses propriétés spectrales.

- Triméthyl-3,5,5 cyclohexène-3 dione-1,2 60



La dione triméthylée 60 est extraite à l'éther et purifiée par sublimation (F = 57°C).

L'étude de son spectre I R ($\nu_{C=O}$ 1645 cm^{-1} ; $\nu_{C=C}$ 1630 cm^{-1} ; ν_{OH} 3395 cm^{-1}) et R M N (notamment doublet à δ 5,64 ppm, multiplet à δ 5,93 ppm et singulet à δ 6,30 ppm (OH)) indique que l'un des carbonyles est entièrement sous forme énolique et que la molécule à la structure représentée par 60. Spectre U V : λ_{max} 245 nm (ε = 9063) et λ = 290 nm (ε= 3945).

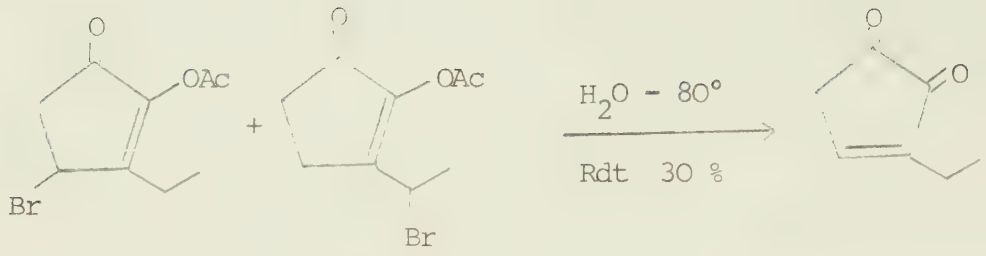
- Ethyl-3 cyclopentanedione-1,2 61

L'action de l'eau sur le mélange des composés 52 et 53 à 80° pendant 3 heures n'a permis d'isoler qu'un seul produit 61 avec un rendement de l'ordre de 30 %. L'analyse du spectre de R M N du produit brut de réaction révèle l'absence totale d'éthylidène-3 cyclopentanedione-1,2 et la présence d'un pourcentage important de résines.

Ce produit, chromatographié sur alumine permet d'isoler par C P V 61, sous forme liquide.

---

(35) E. DANE, J. SCHMITH et C. RAUTENSTRAUCH, Ann., 1937, 532, 29-38.

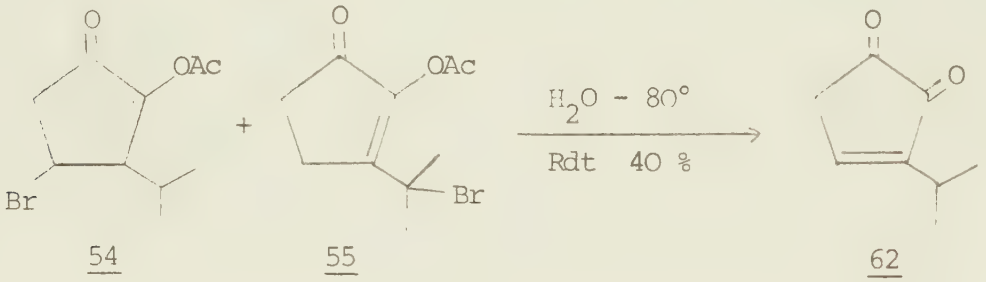


52 53 61

61 possède un spectre I R voisin de 59 et présente en R M N des signaux à δ 1,2 ppm (CH_3) (t), δ 2,5 ppm (CH_2) (m), δ 3,05 ppm (CH_2 du cycle) (q) et un multiplet à δ 7,7 ppm caractéristique de l'hydrogène éthylénique.

- Isopropyl-3 cyclopentanedione-1,2 62

Malgré la présence d'un pourcentage plus important de l'isomère 55 possédant un brome sur le substituant R, à partir du mélange 54 + 55 seul 62 peut être isolé (Rdt 40 %).

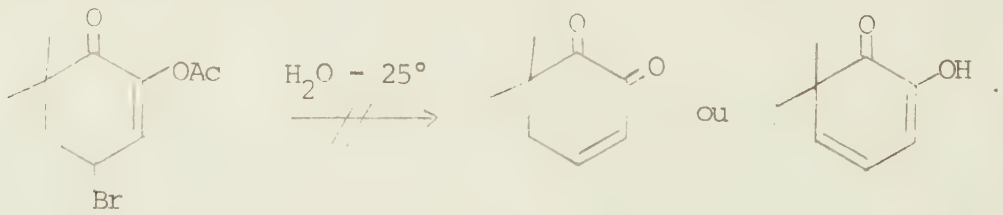


54 55 62

62, isolé dans les mêmes conditions que 61, a été caractérisé par comparaison des propriétés spectrales voisines de ces deux composés.

A partir de l'acétoxy-2 bromo-4 diméthyl-6,6 cyclohexène-2 one 47

Après agitation de 47 dans l'eau pendant 12 heures à température ambiante, on isole par extraction un produit jaune, cristallisé, stable, fondant à 175°, dont la structure n'a pu être définie.



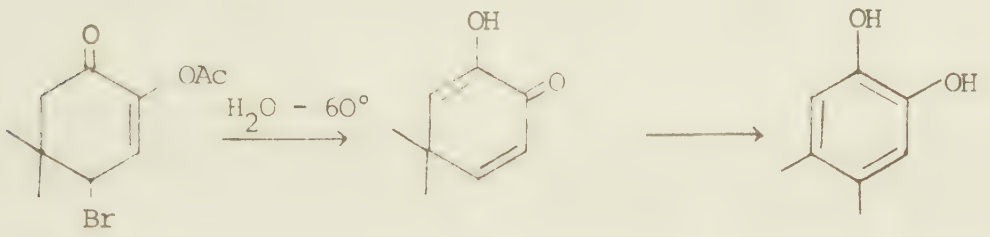
47 63

L'analyse des spectres de R M N, I R et de masse indique que la réaction d'élimination a eu lieu mais que le produit formé n'est pas 63.

A partir de l'acétoxy-2 bromo-4 diméthyl-5,5 cyclohexène-2 one-1 48

L'agitation dans l'eau du mélange 48 + 39 permet après réaction (60° pendant 3 heures), par décantation, d'éliminer le composé 39 insoluble dans l'eau.

Après extraction de la phase aqueuse, l'analyse R M N du résidu brut indique la présence probable de diméthyl-5,5 cyclohexène-3 dione-1,2 64 sous forme mono-énolique (3 hydrogènes éthyléniques à δ 6 ppm (d), δ 6,55 ppm (s) et δ 6,80 ppm (d)) et d'un autre composé 65.



48 64 65

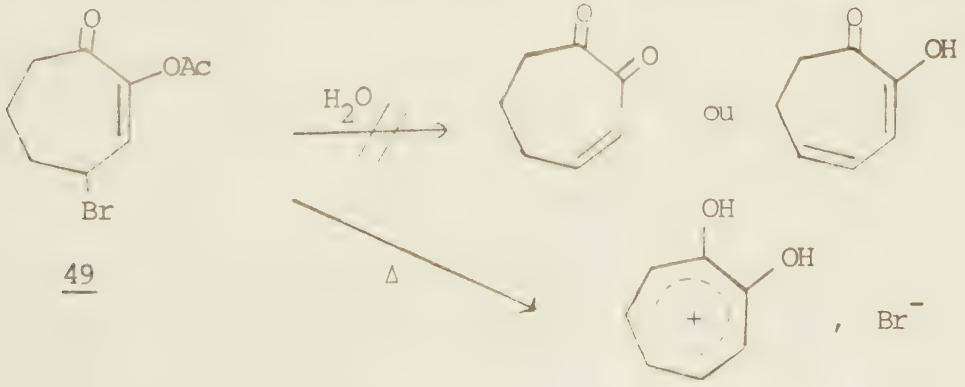
Par C P V, seul 65 peut être isolé. Ce composé cristallisé présente en I R une bande hydroxyle très forte centrée à 3350 cm^{-1} et on remarque l'absence de carbonyle. En R M N, la présence de singulets à δ 2,1 ppm (6 H), δ 7,2 ppm (2 H) et δ 6,65 ppm (2 OH) montre que nous sommes en présence de diméthyl-4,5 catéchol 65. (F = 85° - Litt. (36) 85-86°).

Ce type de réarrangement d'une cyclohexadiénone en phénol avec migration d'un méthyle est connu et a été maintes fois rapporté dans la littérature (37). Dans le cas présent, cette isomérisation se fait en partie au cours de la réaction et se poursuit par chauffage (en C P V par exemple).

b) Réactions d'élimination particulières

1) L'agitation prolongée de l'acétoxy-2 bromo-4 cycloheptène-2 one-1 49 dans l'eau, à des températures ne dépassant pas 40°, est sans effet. Si, on chauffe le milieu réactionnel à une température plus élevée, il y a dissolution de la phase organique dans l'eau, mais aucun composé ne peut être extrait quel que soit le solvant utilisé.

49 est thermiquement instable. Par chauffage, il donne naissance à un fort dégagement gazeux et à un solide jaune, sublimable, soluble dans l'eau et insoluble dans les solvants organiques courants. En présence d'une solution de nitrate d'argent, apparaît un précipité de bromure d'argent.



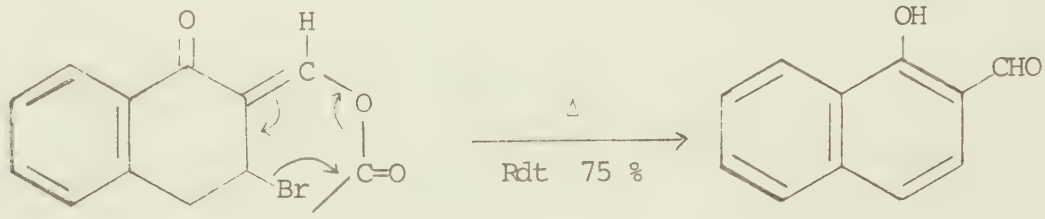
49 66

(36) Chemistry of Carbon compounds Rodd's, Tome III A, 1971, Elsevier. Pub. Co., S. COFFEY, p. 395.

Il est vraisemblable qu'il y a eu formation dans ce cas du cation tropylium 66 (38), la dihydrotropolone attendue n'étant pas stable dans ces conditions.

2) Ce genre d'élimination thermique a aussi été observé p. 17, lors de la distillation de la dibromo-4,4 acétoxy-2 cyclopentène-2 one-1. Par chauffage de ce composé, on obtient directement la bromo-4 cyclopentène-3 dione-1,2 56.

3) Afin de compléter l'étude de cette élimination particulière, nous avons synthétisé le composé 67 par les méthodes décrites précédemment à partir de l'(hydroxyméthylène)-2 tétralone-1 (39).



67 68

La distillation sous vide de 67 conduit directement à 68 par élimination de bromure d'acétyle.

Dans ces cas particuliers d'élimination, on note que la stéréochimie des molécules (Br près de l'acétoxy) est favorable à un mécanisme d'élimination thermique concerté à six centres.

Par contre, les composés 53 et 55, synthétisés essentiellement dans le but d'observer une élimination thermique, sont inchangés après distillation.

---

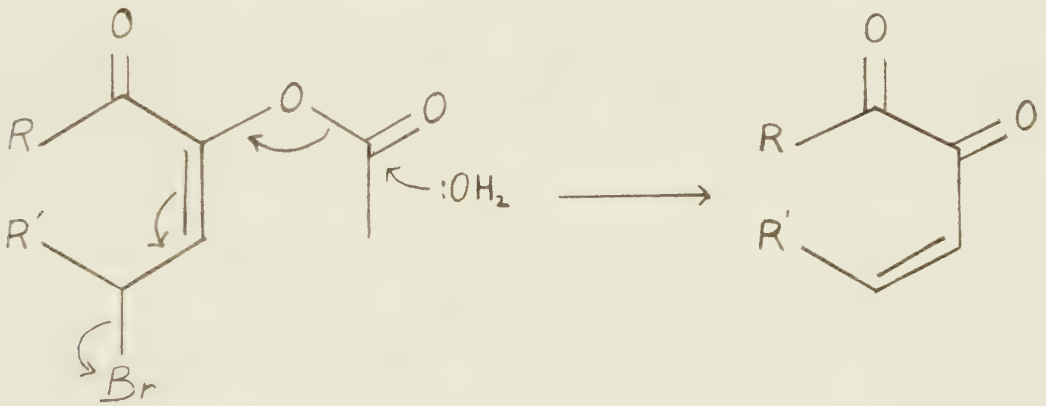
(38) R. SHIONO, Acta Cryst., 1961, 14, 42.

(39) H.K. SEN et K. MONDAL, J. Indian Chem. Soc., 1928, 5, 609.

CONCLUSION

Par analogie avec les réactions d'α ou de β élimination, la réaction observée est une réaction de δ-élimination réalisée en milieu aqueux, proche de réactions d'élimination-1,3 observées au départ d'acétoxy-2 bromo-6 cyclohexanones de F. BORDWELL et K. WELLMAN (40).

On n'observe pas de processus de substitution. L'acidité du milieu réactionnel augmente avec le temps de réaction. L'emploi d'un milieu tamponné (pH = 4) ou l'emploi d'une solution aqueuse de nitrate d'argent ne modifie pas de manière sensible les rendements. Il semble que l'élimination s'effectue par action d'une molécule d'eau agissant comme réactif nucléophile selon le schéma admis suivant (14) :



La méthode employée consitue donc une voie intéressante d'accès aux composés α-dicétoniques éthyléniques. Elle semble assez générale et la facilité avec laquelle la réaction de δ-élimination finale se fait, la rend préférable aux autres réactions d'élimination classiques qui exigent des conditions opératoires plus énergiques.

---

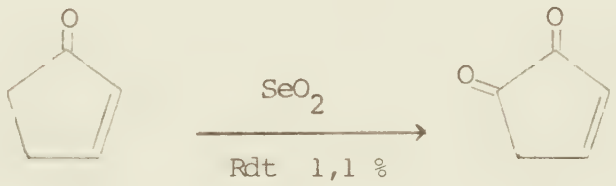
(40) F. BORDWELL et K. WELLMAN, J. Org. Chem., 1966, 31, 351.

(14) Référence déjà citée p. 4.

CHAPITRE II

REACTIVITE DE LA CYCLOPENTENE-3 DIONE-1,2

La cyclopentène-3 dione-1,2 57 était précédemment obtenue par oxydation sélénieuse de la cyclopentène-2 one-1 (41). Le rendement très faible de cette réaction (1,1 %) rendait impropre son utilisation comme intermédiaire de synthèse.



57

La méthode précédemment décrite permet de synthétiser ce composé 57 à partir de l'acétoxy-2 bromo-4 cyclopentène-2 one-1 de façon préparative (en partant de 22 g d'acétate d'énol 35, on obtient de façon reproductible environ 4 g de dione cristallisée). Nous avons étudié quelques réactions particulières au départ de cette cyclènedione.

I - PROPRIETES PHYSIQUES

La cyclopentène-3 dione-1,2 se présente sous forme de cristaux jaune vif fondant à 85° (Litt. (41) 87-92°), très soluble dans l'eau et dans la plupart des solvants organiques. Elle peut être conservée au froid plusieurs mois mais, à température ambiante et au contact de l'air, elle se transforme rapidement en un liquide rouge, visqueux.

---

(41) W. WANZLICK et W. SUCROW, Chem. Ber., 1958, 75, 4071.

Son spectre de R M N se présente ainsi :

H_3	H_4	H_5
6,90 ppm (sextuplet)	8,15 ppm (sextuplet)	3,10 ppm (triplet)
$^3J_{3,4}$ = 7,5 cps	$^3J_{4,5}$ = 2,5 cps	
$^4J_{3,5}$ = 2,5 cps		

Les quatre protons constituent un système A_2MX. Les constantes de couplage $^4J_{3,5}$ et $^3J_{4,5}$ étant égales, il est normal que le doublet dédoublé (A_2) se présente sous forme de triplet.

En I R, les deux bandes carbonyle sont bien distinctes : une bande moyenne à $\nu_{C=O}$ = 1755 cm^{-1} pour le carbonyle non conjugué et une bande forte à $\nu_{C=O}$ = 1715 cm^{-1} pour le carbonyle conjugué. $\nu_{C=C}$ est à 1565 cm^{-1}.

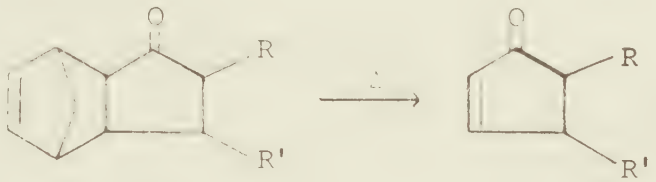
Son maximum d'absorption en ultra-violet est à 245 nm (ε = 5630). La couleur jaune de ce composé est dûe à une bande faible à 300 nm s'étendant dans la zone du spectre visible.

Ces spectres nous montrent qu'il n'y a pas de forme énol détectable.

Cette dione ne donne pas de coloration avec une solution de chlorure ferrique et l'agitation prolongée de 57 dans D_2O ne produit aucun changement dans la nature du spectre de R M N indiquant qu'il n'y a pas de substitution d'un hydrogène par un deutérium donc pas d'énolisation d'un des carbonyle.

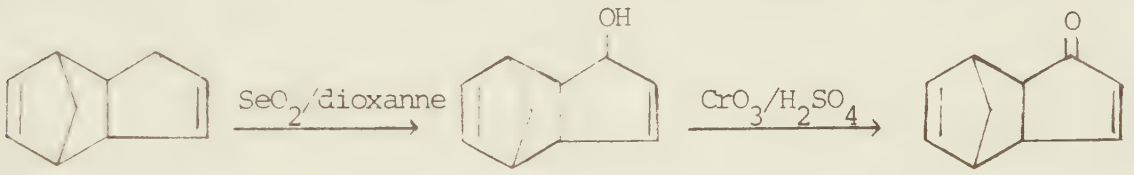
II - AUTRE ESSAI DE SYNTHESE AU DEPART DE LA DICYCLOPENTENEDIONE-1,2 78

La cyclopentène-3 dione-1,2 57 nous a semblé également accessible par une séquence utilisant la réaction de rétro-Diels et Alder. En effet, divers travaux du laboratoire (42) ont montré que l'on pouvait obtenir des cyclopenténones substituées par thermolyse de composés du type 69.

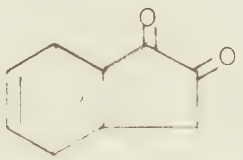


69

Nous avons donc réalisé, à partir du composé 70 obtenu par oxydation sélénieuse (43) puis chromique de l'endo-dicyclopentadiène (44), plusieurs essais de synthèses de la dicyclopentenedione-1,2 78 non encore décrite.



70



78

a) Au départ de l'endo-tricyclo $[5.2.1.0^{2,6}]$décène-8 one-3 71

71 est obtenu par réduction sélective de 70 au moyen du tritertiobutoxyaluminate de lithium (45).

---

(42) O. GRINGORE, Thèse de Docteur Ingénieur, Le Mans.

(43) R. WOODWARD et T. KATZ, Tetrahedron, 1959, 5, 7089.

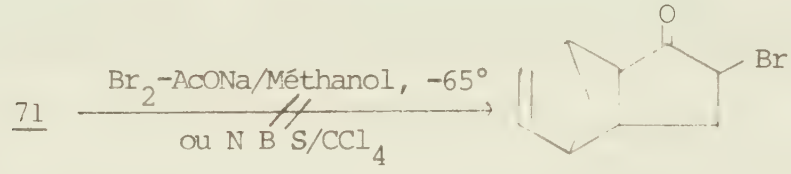
(44) J. BALDWIN, J. Org. Chem., 1966, 31, 2441.

(45) W.L. DILLING et R. PLEPYS, J. Org. Chem., 1970, 35, 2971.

70 71 70

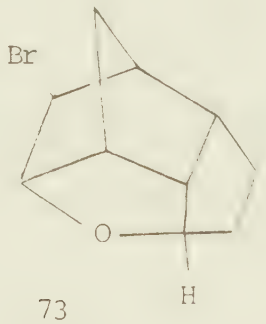
- L'action de l'anhydride sélénieux à reflux dans l'éthanol sur 70 provoque une deshydrogénation et redonne le composé 70 de départ. Cette oxydation particulière par SeO_2 est donc à rapprocher d'exemples identiques connus dans le domaine des stéroïdes (46).

- La séquence consistant à hydrolyser puis oxyder l'intermédiaire bromé 72 n'a pu être réalisée.



72

En effet, les méthodes de bromation utilisées (action de Br_2 en présence d'un équivalent d'AcONa dans le méthanol à - 65° (47) ou bromation par le N B S dans CCl_4 à reflux) conduisent à un seul constituant d'après l'analyse chromatographique en phase vapeur. Les caractéristiques spectrales permettent de lui attribuer la structure 73.



73

En spectroscopie infra-rouge : absence de fonctions carbonyle et éthylénique, mais présence de fonction éther (bande très intense à 1040 cm^{-1}).

---

(46) - H.J. RINGOLD, G. ROSENKRANZ et F. SONDHEIMER, J. Org. Chem., 1956, 21, 239

- C.S. BARNES et D.H. BARTON, J. Chem. Soc., 1953, 1419.

(47) J. MARTEL, E. TOROMANOFF, J. MATHIEU et G. NOMINE, Tetrahedron Letters

En Résonance Magnétique Nucléaire : absence confirmée d'hydrogène éthylénique et présence d'un multiplet à δ 4,35 ppm (2 H) caractéristique des hydrogènes tertiaires en α de l'oxygène (48) et doublet fin à δ 3,88 ppm attribué à l'hydrogène tertiaire géminé avec le brome.

La spectrographie de masse haute résolution donne, pour ce composé, une masse de 228,0150 (M calc. = 228,015025) qui est en accord avec la formule brute de 73 ($C_{10}H_{13}OBr$).

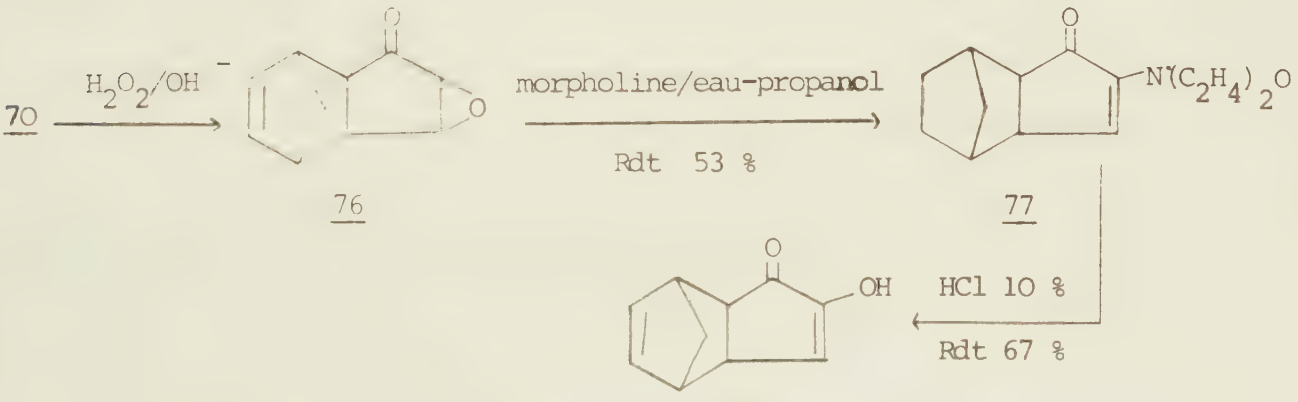
Cette structure est à rapprocher du oxa-11 tétracyclo $5.2.1.1^{5,8}0^{2,6}$ undecane 75 (présentant également un multiplet en R M N à δ 4,35 ppm (2 H)) obtenu par action d'un milieu acide sur 74 (48).

74 75

Le mécanisme d'obtention de 73, qui correspond finalement à l'addition de HBr sur 71, n'a pu être élucidé.

b) Au départ de l'époxyde de la dicyclopentadiénone 76

L'époxyde 76, préparé de la manière classique par action de H_2O_2 en milieu basique, a été traité par un excès de morpholine (49) dans des conditions très énergiques : reflux 18 heures dans un mélange eau-n-propanol (3 : 1). Après évaporation de la morpholine et du solvant, le dérivé morpholiné 77 cristallise (F = 116°) (Rdt 53 %).



(48) P. WILDER, Jr Archie R. PORTIS, G. WRIGHT et J. SHEPHERD, J. Org. Chem., 1974, 39, 1636.

(49) M. TOBIAS, J. STONG et R. NAPIER, J. Org. Chem., 1970, 1709.

La 2 N-morpholinodicyclopentadiénone 77, traitée par HCl 10 % à température ambiante pendant 5 heures, après extraction à l'éther, conduit à un produit cristallisé (F = 126°) (Rdt 67 %).

Les caractéristiques spectrales de ce composé permettent de lui attribuer la structure céto-énolique 78.

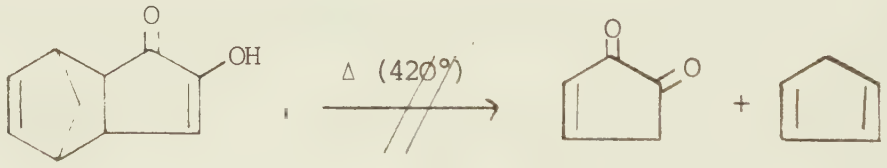
En spectroscopie infra-rouge : présence d'un système diénonique (bandes intenses à 1605, 1620 et 1680 cm^{-1}) et d'un hydroxyle d'énol (bande très large à 3160 cm^{-1}).

En résonance magnétique nucléaire, la présence notamment d'un doublet fin à δ 6,35 ppm (1 H) et d'un singulet arrondi à δ 6,15 ppm (OH) est caractéristique de l'énol d'une telle structure.

Le spectre de masse de ce composé (M = 162,0681, M calc. = 162,068075, formule brute $C_{10}H_{10}O_2$) présente à coté du pic moléculaire deux principaux pics: m/e 96 correspond à la cyclopentène-3 dione-1,2 57 et m/e 66 au cyclopentadiène.

c) La thermolyse d'un échantillon de 78 a été réalisée dans un four tubulaire en silice balayé par un courant d'azote et porté à une température de 420°C (50).

Malheureusement, si la fragmentation en spectrographie de masse laissait prévoir une coupure facile de 78 en cyclopentadiène et en cyclopentène-3 dione-1,2 57, la technique employée pour la thermolyse de 78 ne conduit qu'à des résines comme thermolysat.



78 57

III - PROPRIETES CHIMIQUES

57, peu stable à température ambiante, se résinifie instantanément par addition, à une solution benzénique, de quelques gouttes d'une base organique (triéthylamine par exemple).

(50) J. HASLOUIN et F. ROUESSAC, Compt. Rend. Acad. Sci., 1973, p. 1691.

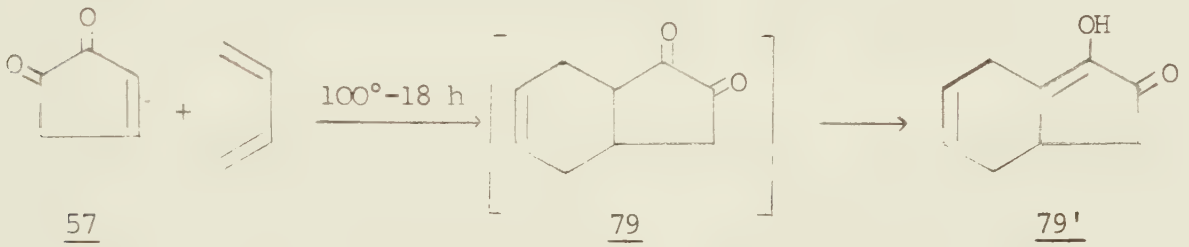
Par contre, la cyclopentène-3 dione-1,2 s'est montrée intéressante comme intermédiaire de synthèse en milieu neutre ou acide.

a) Réactions en milieu neutre

Réactions de Diels et Alder

Comme diénophile, cette dione n'est guère plus réactive qu'une cyclopentène-2 one-1 classique. Il n'a pas été possible d'isoler de composé d'addition avec le cyclopentadiène, même en présence de chlorure d'aluminium comme catalyseur de cycloaddition. Après des reflux prolongés, on retrouve un mélange des produits de départ et des goudrons.

Par contre, par chauffage à 100°, en tube scellé, dans un excès de butadiène, en présence d'hydroquinone, on observe l'apparition de cristaux blancs : composé de cycloaddition fondant à 120-122° et présentant en I R une bande hydroxyle à 3320 cm^{-1}, une bande carbonyle à 1700 cm^{-1} et une large bande à 1650 cm^{-1}.



57 79 79'

De plus, en R M N la présence de deux hydrogènes éthyléniques sous forme de singulet large à δ 5,74 ppm et l'absence de proton éthylénique dans la région de δ 6 à 7 ppm (caractéristique d'une hydroxy-2 cyclopentène-2 one-1) atteste que ce composé a vraisemblablement la structure 79'.

L'action du diazométhane qui devait conduire à une pyrazoline (51) et les essais de photocycloaddition avec l'acétylène dicarboxylate de méthyle n'ont donné aucun composé défini.

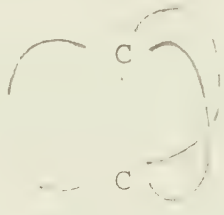
---

(51) C. AGOSTA et B. SMITH, J. Org. Chem., 1970, 35, 3856-3860.

b) Réactions en milieu acide

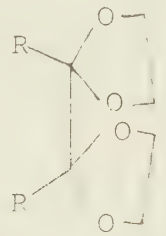
Action de l'éthylène glycol

Par action d'un excès de glycol en présence d'un catalyseur acide sur la cyclopentène-3 dione-1,2, on obtient un composé tricyclique apparenté aux propellanes, de structure générale 80 (52 à 55).

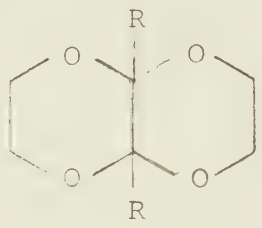


80

P. HENRIQUEZ (56) et plus récemment B. FUCHS ou A. COHEN (57, 58) ont montré qu'en traitant une α-dicétone non cyclique par un excès de glycol en milieu acide, on obtenait un mélange de deux isomères : un α-bis dioxolanne du type 81 et une tétraoxadécaline 82.



81



82

En série cyclique, H. JAEGER et H. SMITH (59) ont montré que le glycol conduit à partir de la cyclohexanedione-1,2 principalement à l'α-bis dioxolanne 83, accompagné seulement de 2 % de tétraoxa-2,5,7,10 [4,4,4] propellane 84 :

---

(52) Pour la nomenclature de ces composés :

J. ALTMAN, E. BABAD, J. ITZCHAKI et D. GINSBURG, Tetrahedron Suppl., 1966, 8, 279.

(53) D. GINSBURG, Accounts of Chem. Res., 1969, 2, 121.

(54) J. ALTMAN, E. BABAD, J. PUCKNAT, N. RESHEF et G. GINSBURG, Tetrahedron, 1968, 24, 975.

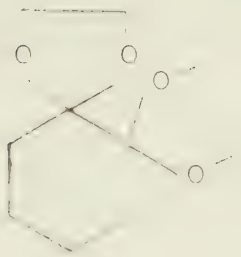
(55) J. ALTMAN, E. COHEN, T. MAYMON, J.B. PETERSEN, N. RESHEF et D. GINSBURG, Tetrahedron, 1969, 25, 5115.

(56) J. BOESEKEN, F. TELLEGEN et P. COHEN HENRIQUEZ, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas, 1931, 50, 909 et 1935, 54, 733.

(57) B. FUCHS, Tetrahedron Letters, 1969, 40, 3571-3574.

(58) A. COHEN, I. HARPER et S. LEVINE, Chem. Comm., 1970, 1610.

(59) H. JAEGER et H. SMITH, J. Chem. Soc., 1955, 160.



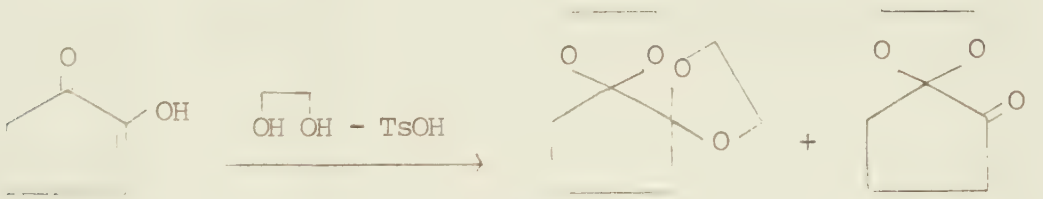
83

84

En répétant cette réaction dans les mêmes conditions, à partir de la cyclopentanedione, nous avons observé qu'il était impossible d'isoler le propellane 85.

85

Cette dione conduit uniquement à l'α-bis dioxolanne 86 (tétra-oxa-1,4,7,10 dispiro [4,0,4,3] tridecane) comme seul produit isolable (Rdt 60 %). Bien que le spectre de R M N du produit brut atteste la présence d'environ 10 % de dioxa-1,4 spiro [4,4] nonanone-6 87, on ne relève aucune trace du propellane 85 (60).



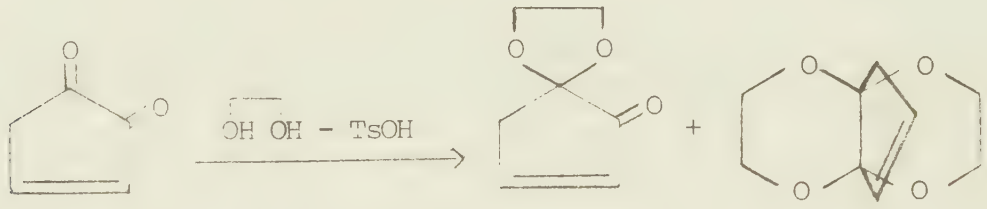
86 87

Le mécanisme classique de formation des acétals en milieu acide permet de supposer que pour de telles α-dicétones dont un carbonyle est sous forme énol, il se fait d'abord un monodioxolanne qui réagit à son tour pour conduire aux α-bis dioxolannes 83 ou 86.

(60) En accord avec B. FUCHS, Unité de Tel-Aviv, Communication privée.

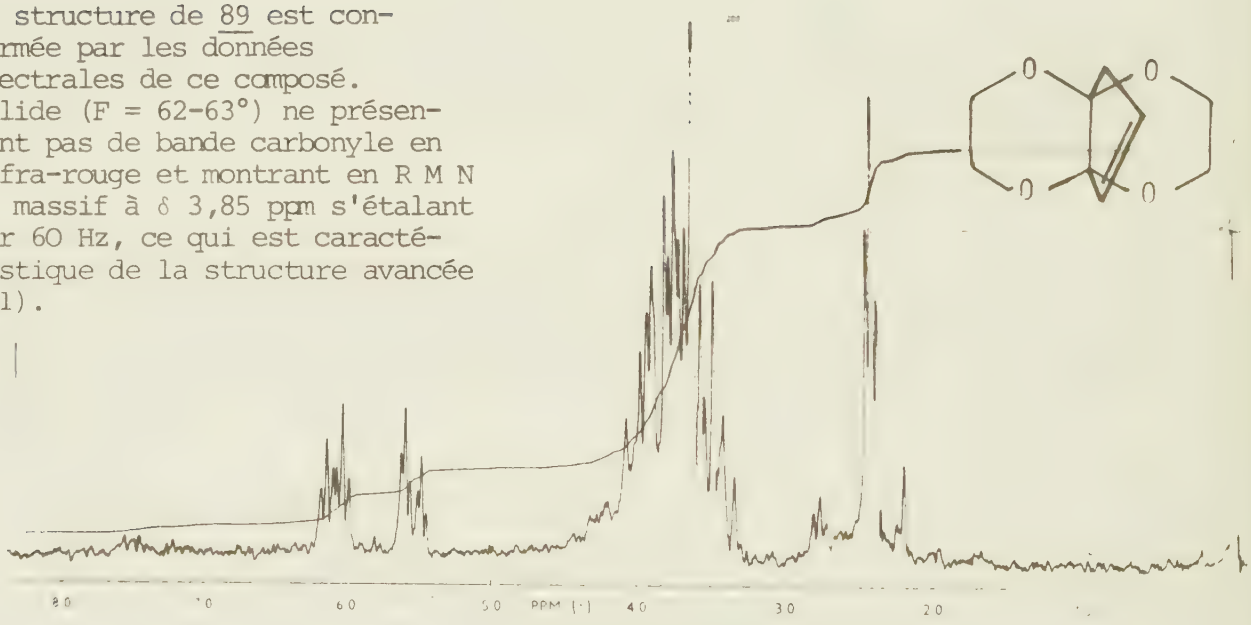
En reprenant cette réaction avec la cyclopentène-3 dione-1,2 (qui se trouve uniquement sous forme non énolisée), on obtient un mélange de dioxa-1,4 spiro[4,4] nonène-7 one-6 88 et de tétraoxa-2,5,7,10[4,4,3] propellène-11 89, séparés par C P V.

Par étude en R M N du produit brut de distillation, il apparaît que la transformation de la dione éthylénique de départ 57 est complète et que le rendement en oxapropellène 89 atteint 65 %, quelles que soient, d'ailleurs, les proportions en éthylène glycol.



88 89

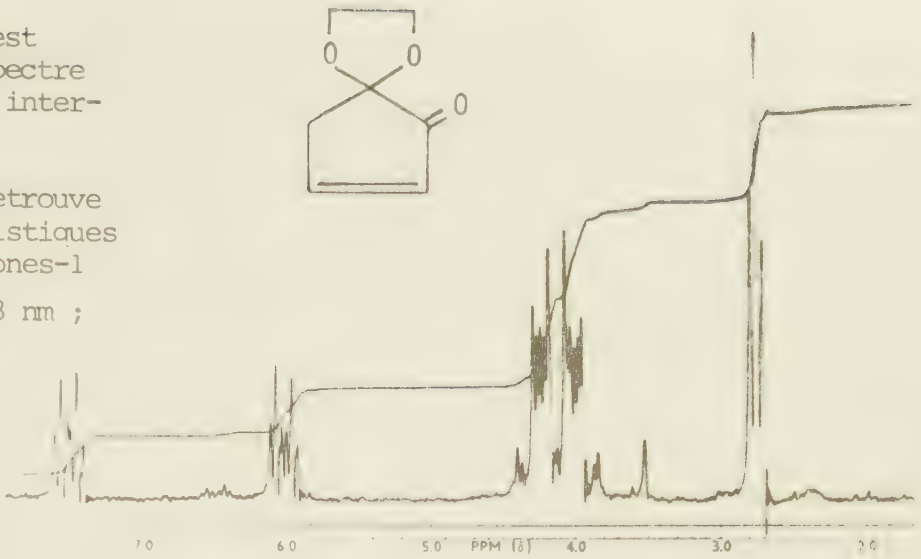
La structure de 89 est confirmée par les données spectrales de ce composé. Solide (F = 62-63°) ne présentant pas de bande carbonyle en infra-rouge et montrant en R M N un massif à δ 3,85 ppm s'étalant sur 60 Hz, ce qui est caractéristique de la structure avancée (61).



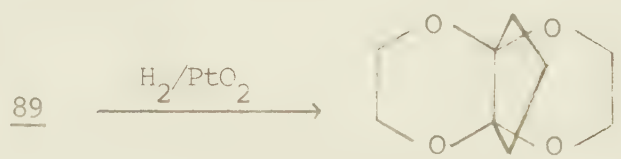
(61) B. FUCHS, Tetrahedron Letters, 1970, 1747.

La structure de 88 est démontrée par son spectre de R M N facilement interprétable.

En U V et I R, on retrouve les bandes caractéristiques des cyclopentène-2 ones-1 ($\lambda_{max}^{CH_3OH}$ = 218 et 358 nm ; $\nu_{C=O}$ = 1725 cm^{-1} et $\nu_{C=C}$ = 1590 cm^{-1}).



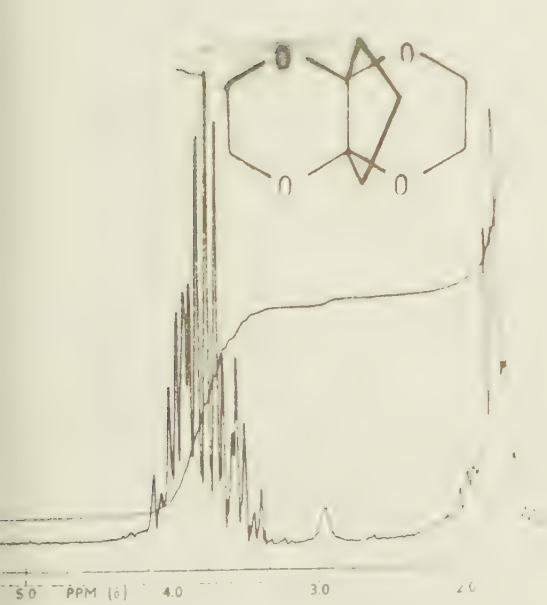
Par hydrogénation sur platine d'Adams, 89 conduit au tétraoxa-2,5,7,10 [4,4,3] propellane 85.



85

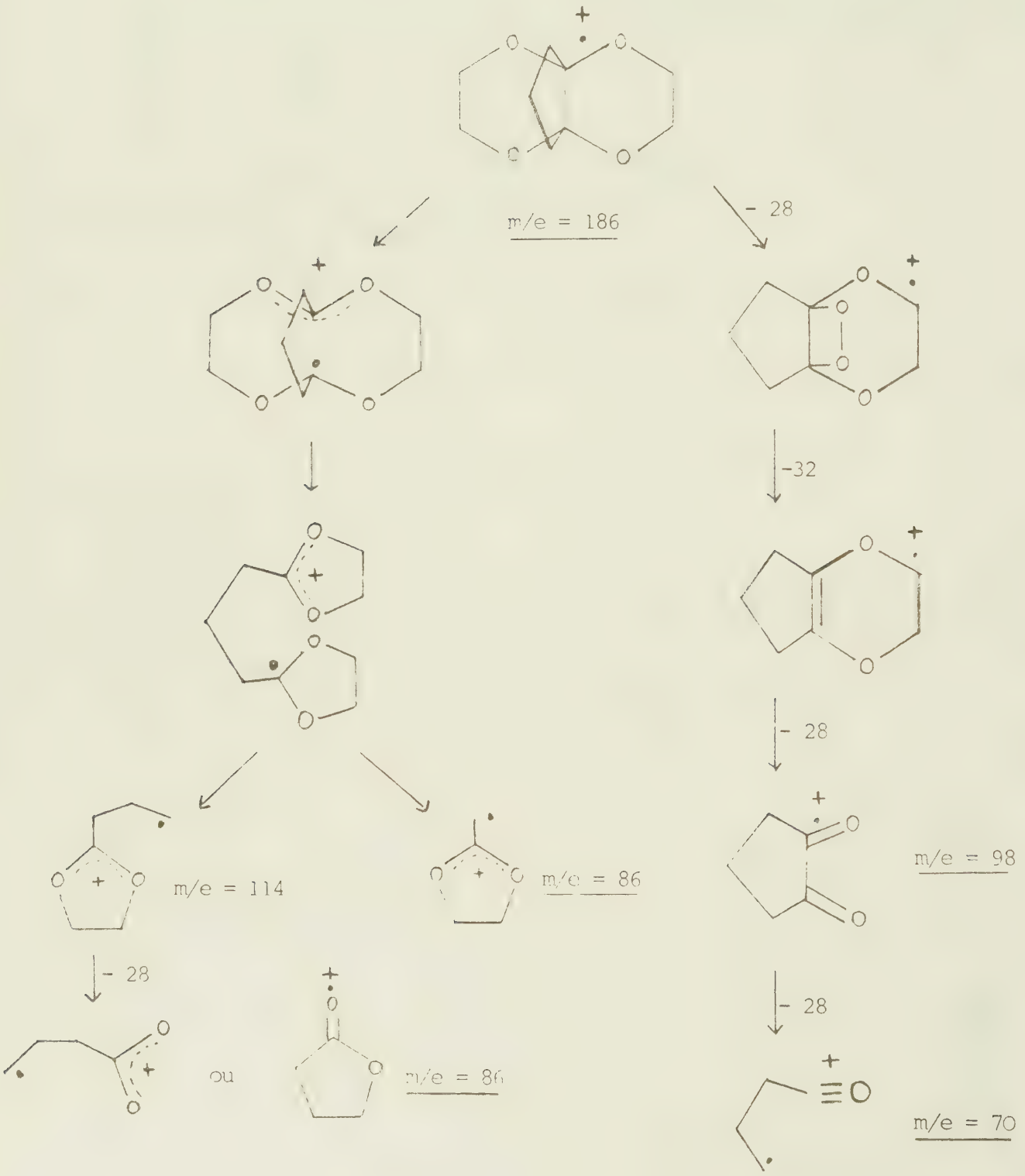
Le composé 85 cristallisé (F = 47-48°) est isomère de 86 préparé de façon univoque à partir de la cyclopentanedione-1,2.

Les spectres de R M N de 85 et 86 apparaissent différents au niveau des méthylènes en α des atomes d'oxygène.



Pour 86, la largeur du pic à δ 4,0 ppm est de 10 Hz seulement, alors que pour 85 elle atteint 50 Hz (massif centré à δ 3,75 ppm).

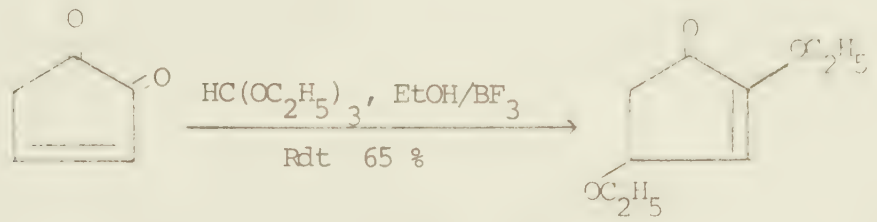
Le spectre de masse de ce composé 85 montre des fragmentations identiques à celles qui ont été décrites pour des composés voisins (60) (pic de masse $m/e = 186$; pic de base $m/e = 86$; pics principaux $m/e = 70$ et $m/e = 98$).



(60) Référence déjà citée p. 32.

Action de l'orthoformiate d'éthyle

L'ènedione 57 réagit avec l'orthoformiate d'éthyle selon un mode opératoire de H. DEPUY (62) (dans l'alcool éthylique en présence d'éthérate de trifluorure de bore) en ne donnant qu'un seul composé 90.

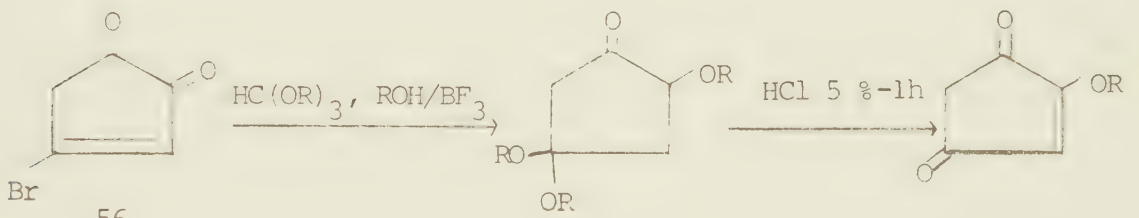


57 90

Cette diéthoxy-2,4 cyclopentène-2 one-1 obtenue avec un rendement de 65 % est un liquide stable ($Eb_{0,2}$ = 70°) présentant en I R une bande carbonyle à 1720 cm^{-1} et une bande éthylénique à 1620 cm^{-1}. Sa structure est déterminée par l'étude de son spectre de R M N (Voir partie expérimentale).

Remarque

En répétant cette réaction sur la bromo-4 cyclopentène-3 dione-1,2 56 dont la synthèse a été vue précédemment, on accède par la séquence suivante à la cyclopentanetrione-1,2,4 :

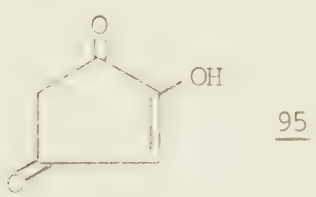


56

91 R = C_2H_5 93 R = C_2H_5

92 R = CH_3 94 R = CH_3

HCl 10%, 12h



95

Les dérivés triéthoxylés ou triméthoxylés nouveaux 91 à 94 peuvent donner par hydrolyse douce les intermédiaires 93 et 94 ou directement, par traitement acide plus énergique 95.

(62) H. DEPUY, D. THURN et M. ISAKS, J. Org. Chem., 1962, 27, 744-747.

Ces composés 91 à 94 sont facilement caractérisés en I R et R M N.

95, déjà décrit, cristallise (F = 170-172° - Litt. (63) 172,5°-173°).

Les spectres I R et U V de cette trione sont identiques à ceux décrits par la littérature (63). Le spectre de R M N ne présente qu'un pic fin à δ 2,9 ppm (2 H) et un pic fin à δ 6,23 ppm (1 H). L'hydroxyle de l'énol est sous forme d'un massif très large entre δ 5 ppm et δ 5,5 ppm.

En conclusion, la cyclopentène-3 dione-1,2 permet d'accéder par des réactions simples à des composés nouveaux tels que 79, 85, 88 à 90. Elle peut donc être considérée comme un intermédiaire intéressant de synthèse (64).

---

(63) H. BOOTHE, C. WILKINSON, S. KUSHNER et H. WILLIAMS, J. amer. chem. Soc., 1953, 75, 1732.

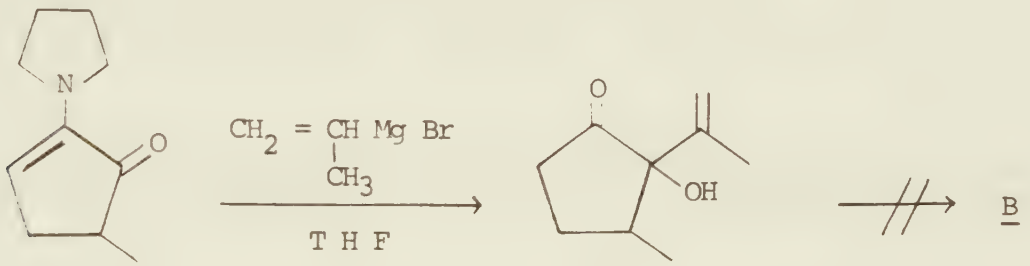
(64) C. MAIGNAN et F. ROUESSAC, Bull. Soc. Chim., 1971, p. 3041.

IIème PARTIE

Afin de préparer des composés du type A apparentés aux réthrolones naturelles, nous avons été amenés à rechercher une voie d'accès aux cétones diéniques du type B dont aucun exemple, à notre connaissance, n'est décrit.

B A

En particulier, nous avons tenté dans cette série la deshydratation en milieu acide de l'α-cétol insaturé 116 obtenu par addition magnésienne sur la pyrrolidino-énamine 100 de la méthyl-3 cyclopentanedione-1,2.



100 116

La formation de plusieurs isomères par deshydratation des acyloïnes du type C (65) rend cette voie peu utilisée dans la synthèse des cyclopenténones. D'autres méthodes lui sont souvent préférées (66).

Toutefois, l'action d'un milieu acide fort sur des cétols substitués du type D permet l'obtention, avec de bons rendements, d'alcoyl-2 cyclopenténones (67, 68, 32, 69).

---

(65) G. POLLINI, G. TRAVERSO, G. De GIULI et A. BARCO, Chem. Ind., 1970, 52, 1970 ; Gazz. Chim. Ital., 1971, 101, 225.

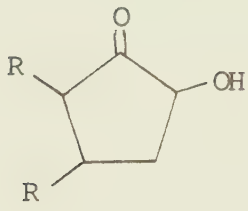
(66) M.F. ANSELL et J.W. DUCKER, J. Chem. Soc., 1959, 329 et références citées.

(67) INHOFFEN et KRAMER, Chem. Ber., 1954, 87, 488.

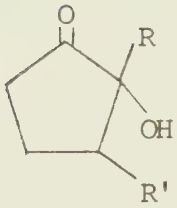
(68) R. DAHILL, J. Org. Chem., 1966, 31, 2694.

(32) Référence déjà citée p.15.

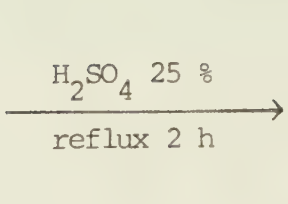
(69) R. LE MAYEU et Coll., J. Org. Chem., 1970, 35, 1687.

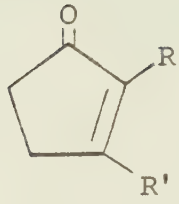


C



D

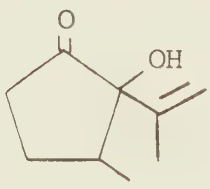




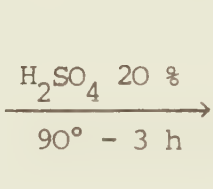
$R = CH_3$	$R' = H$ (67)
$R = n - C_5H_{11}$	$R' = CH_3$ dihydrojasmone (68, 32)
$R = - CH_2 - CH = CH_2$	$R' = CH_3$ allethrone (69)

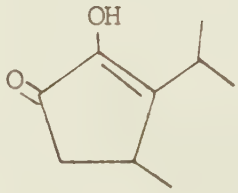
Nous avons donc étudié cette voie directe pour effectuer le passage 116 ⟶ B ($R=CH_3$). Cependant, au cours des divers essais menés à partir de 116, nous n'avons jamais obtenu plus de 10 % de structure du type B ($SOCl_2$/ C_5H_5N).

Par contre, nous avons observé que par traitement acide (H_2SO_4 20 % - 90°, 3 h) la cétone 116 subissait un réarrangement en dione 128 avec un excellent rendement.



116

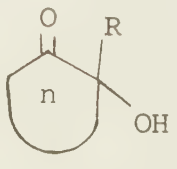




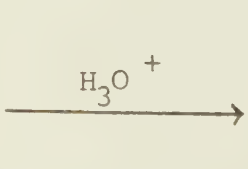
128 (Rdt 70 %)

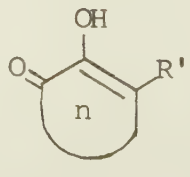
BUT DES TRAVAUX

Une éventuelle généralisation de cette transformation nouvelle nous semblant intéressante, nous avons étudié tout un ensemble d'α-hydroxy-cyclanones, dont les structures sont représentées par I, pour mieux définir les conditions de réarrangement en II.



I





II

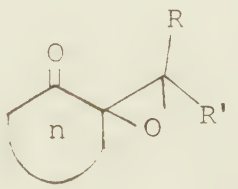
R = alcène-1 yle

R' = alcoyle

Les alcoyl-3 cyclanediones-1,2 II sont des composés assez souvent rencontrés dans la littérature (*). Certaines formes existent à l'état naturel. D'autres sont recherchées par les flavoristes (70).

Dans un premier chapitre, nous examinerons les possibilités nouvelles offertes par cette réaction et,d'après les résultats obtenus,nous nous efforcerons d'établir un mécanisme cohérent compte tenu des réactions déjà décrites dans la littérature et pouvant s'en rapprocher.

Dans le second chapitre, nous rendrons compte des résultats que nous avons obtenuspar traitement acide d'α,β-spiro-époxy-cétones du type III, composés encore plus facile d'accès devant conduire à des intermédiaires voisins.



III

L'importance de cette nouvelle méthode d'obtention des alcoyl-3 cyclanediones-1,2 sera développée dans le troisième chapitre en rappelant l'utilisation de ces composés ainsi que les synthèses déjà publiées.

(*) Une bibliographie de ces composés et des méthodes d'accès est donnée plus loin dans le 3ème chapitre.

---

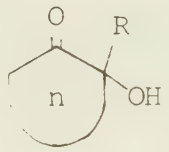
(70) La flavoristique (ou Science des flaveurs) : G. FENAROLI, Parfums, Cosmétiques et Savons de France, 1972, 2 (12), 545.

Ier CHAPITRE

ACTION D'UN MILIEU ACIDE SUR QUELQUES (ALCENE-1 YL)-2 HYDROXY-2 CYCLANONES

I - PREPARATION DES α-CETOLS I

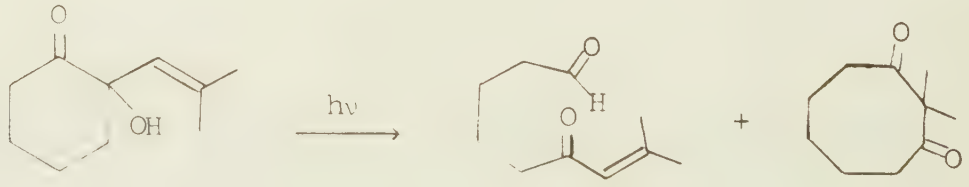
L'examen de la littérature montre que les α-cétols du type I, dont nous voulions étudier le comportement en milieu acide, sont des composés assez peu représentés.



I

R = Alcène-1 yle

P. LERIVERAND et J.M. CONIA ont étudié le comportement thermique de divinyl-1,2 cyclanediols (71) et, très récemment, R. CARLSON et P. PRABHU (72) ont irradié l'hydroxy-2 (méthyl-2 propène-1)yl-2 cyclohexanone.



Dans les deux cas, ces cétols ont été obtenus par réaction entre un organométallique (magnésien ou lithien) et une α-dione cyclique.

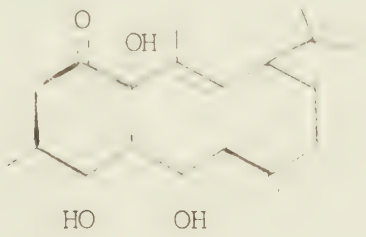
---

(71) P. LERIVERAND et J.M. CONIA, Bull. Soc. Chim., 1970, p. 1040.

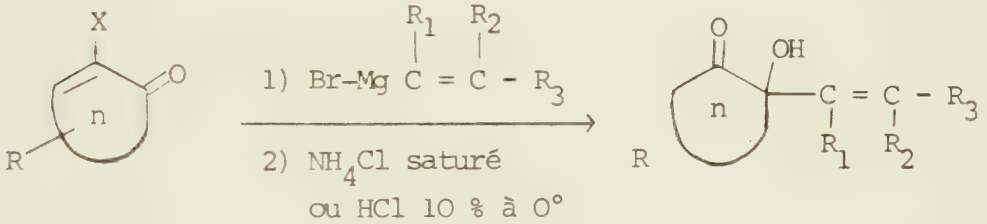
(72) R. CARLSON et A. PRABHU, J. Org. Chem., 1974, 39, 1753.

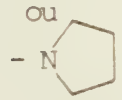
Ils sont également quelquefois formés lors de l'ouverture d'époxy-cétones spiraniques (73, 74), ce qui ne constitue pas cependant une voie d'accès générale (voir second chapitre).

Tout à fait récemment enfin a été décrit un réarrangement d'acyloïne conduisant au cétol α,β insaturé ci-dessous (75) :



-Pour préparer ces divers cétols, nous avons donc fait réagir un magnésien vinylique (76) sur un des carbonyles d'une cyclanedione-1,2.



X = - OH
ou


n = 5 à 8

R = H ou CH_3

Cette méthode permet de choisir simultanément les radicaux R_1, R_2, R_3 et la taille du cycle.

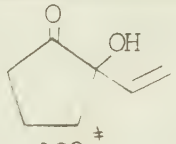
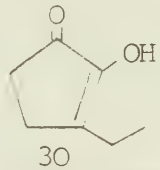
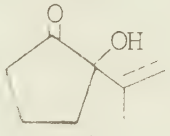
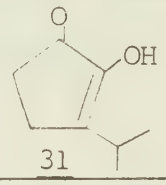
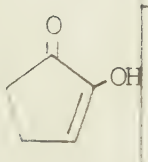
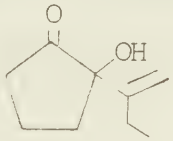
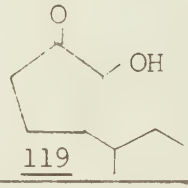
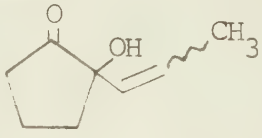
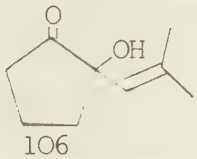
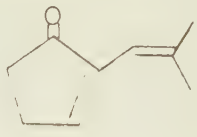
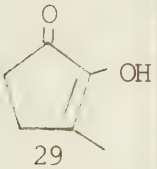
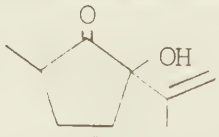
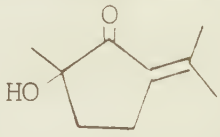
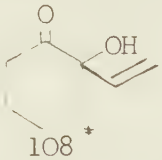
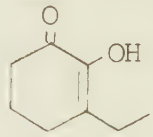
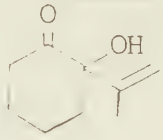
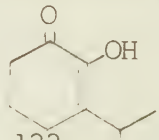
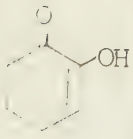
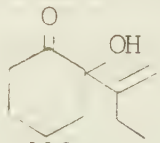
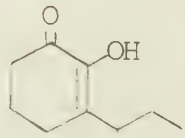
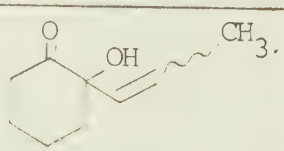
---

(73) W. REUSCH, D.F. ANDERSON et C.K. JOHNSON, J. amer. chem. Soc., 1968, 90, 4988.

(74) K. HINOUE, M. NOJIMA et N. TOKURA, Bull. Chem. Soc. Japan, 1970, 43, 827.

(75) T. ISHIGURO, Y. KONDO et T. TAKEMOTO, Tetrahedron Letters, 1975, 315.

(76) Par exemple : A. MARCOU et H. NORMANT, Bull. Soc. Chim., 1967, p. 3491.

ions de départ	Magnésiens	Rdt* en cétols	α-cétols	Composés obtenus après isomérisation des cétols
	$CH_2 = CH\ Mg\ Br$	48 %	 102 *	 30
	$CH_2 = C(CH_3)\ Mg\ Br$	56 %	 103 *	 31
 8	$CH_2 = C(C_2H_5)\ Mg\ Br$	72 % (brut)	 104	 119
	$CH_3 - CH = CH\ Mg\ Br$ (cis + trans)	80 %	 105	
	$(CH_3)_2C = CH\ Mg\ Br$	40 %	 106	 120
 29	$CH_2 = C(CH_3) - Mg\ Br$	90 %	 107	 133
	$CH_2 = CH\ Mg\ Br$	68 %	 108 *	 121
	$CH_2 = C(CH_3)\ Mg\ Br$	74 %	 109	 122
 96	$CH_2 = C(C_2H_5)\ Mg\ Br$	65 %	 110	 123
	$CH_3 - CH = CH\ Mg\ Br$ (cis + trans)	60 %	 111	

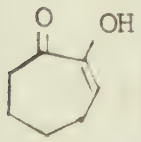
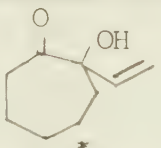
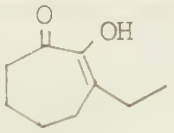
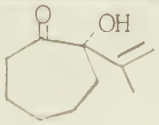
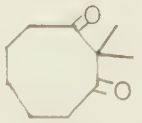
 28	$CH_2 = CH\ Mg\ Br$	 112*	60 %	 124
	$CH_2 = \underset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{C}}H\ Mg\ Br$	 113	72 %	 125

TABLEAU I (suite)

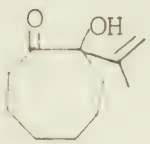
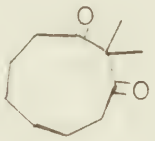
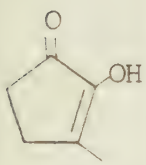
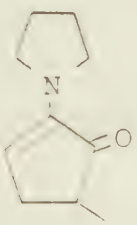
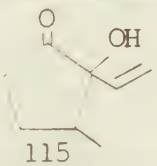
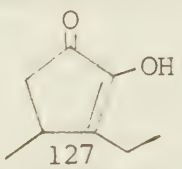
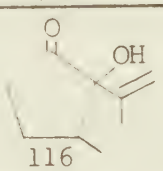
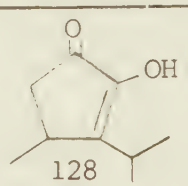
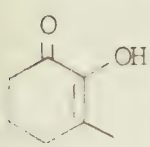
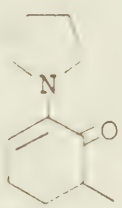
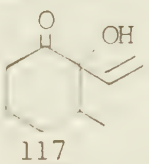
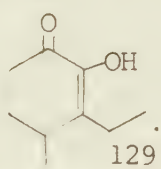
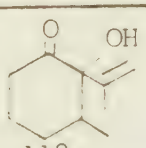
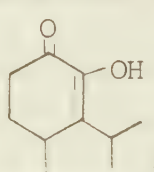
Diones de départ	énamines intermédiaires	α-cétols	Rdt*	Composés obtenus après isomérisation des cétols
97	99	 114	35 %	 126
 29	 100	 115	> 90 %	 127
		 116		 128
 98	 101	 117		 129
		 118		 130

TABLEAU II

* Rendements en produits distillés.

‡ Cétols déjà décrits dans la littérature (71).

La structure des autres α-cétols a été déterminée par l'étude critique habituell des diverses données spectrales (voir partie expérimentale).

Suivant la valeur de n, le comportement des cyclanediones vis à vis d'un magnésien est différent.

- Les diones cycliques pour n = 5, 6, 7, qui se présentent sous la forme d'un équilibre dione et céto-énol (77), réagiront d'abord avec une première mole de magnésien pour donner l'énolate correspondant qui subit l'addition d'une seule mole de réactif. Le magnésien doit donc être ajouté en assez fort excès (au moins 2 équivalents).

Après hydrolyse subséquente, cette méthode nous a permis d'accéder aux cétols 102 à 113 décrits dans le tableau I.

- Par contre, la cyclooctanedione 97 qui réagit comme une dione vraie est d'abord transformée en mono-énamine (avec la pyrrolidine) selon la méthode de DAHILL (68).

L'action d'un faible excès de magnésien sur 99 suivie d'une hydrolyse acide à 0° conduit directement dans ces conditions à 114.

Ce même procédé de protection d'un des deux carbonyles, employé au départ de la méthyl-3 cyclopentanedione-1,2 29 ou cyclohexanedione-1,2 98 , permet d'obtenir les α-cétols 115 à 118 (Tableau II).

II - ACTION DE H_2SO_4 20 % SUR LES CETOLS : Résultats et Discussion

Dans un but comparatif, tous les α-cétols précédemment cités ont été soumis au même milieu acide : H_2SO_4 20 %. Le produit brut de réaction obtenu après extraction à l'éther est examiné (R M N, I R et C P V) avant d'être purifié, soit par filtration sur alumine, soit par distillation suivie éventuellement d'une séparation par C P V.

D'après le type de composé obtenu (résumé dans les tableaux I et II), nous avons rassemblé les cétols en 3 catégories.

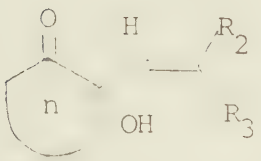
En effet, suivant la présence ou non de substituants R_1, R_2, R_3 sur la chaîne alcényle, on observe soit une deshydratation voire une polymérisation (paragraphe a), soit l'isomérisation objet de notre étude (paragraphe c), soit l'agrandissement de cycle (paragraphe b) pour des cycles avec $n \geqslant 7$.

---

(77) C. CAMPER, C. LETON et A. VOGEL, J. Chem. Soc., 1965, 2067.

(68) Référence déjà citée p. 39.

a) Réaction de deshydratation observée à partir de cétols du type I a



I a

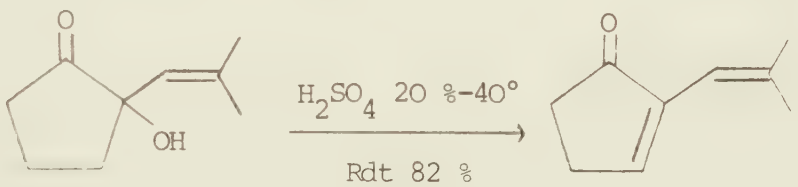
105* : n = 5 R_2 ou R_3 = CH_3

106 : n = 5 R_2 = R_3 = CH_3

111* : n = 6 R_2 ou R_3 = CH_3

Avec les cétols 105, 106 et 111 (R_1 = H), seule la réaction de deshydratation semble possible dans les conditions expérimentales employées.

- 106 conduit à la (méthyl-2 propène-1 yl)-2 cyclopentène-2 one-1 120 après un traitement de 4 h à 40° (Rdt = 82 %).

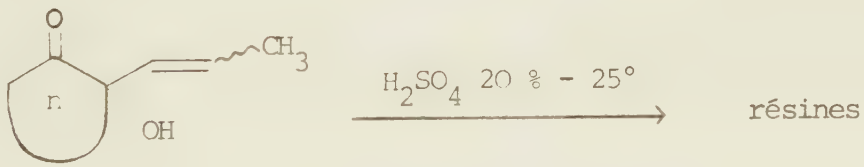


106 120

Cette diénone 120 présente en I R une bande carbonyle intense à 1700 cm^{-1} et deux bandes $\nu_{C=C}$ à 1650 cm^{-1} forte et 1610 cm^{-1} faible.

Le spectre de R M N, pour l'essentiel, est constitué d'un triplet à δ 7,30 ppm pour le proton oléfinique du cycle, d'un multiplet fin à δ 5,80 ppm pour celui de la chaîne et de deux singulets de méthyle à δ 1,82 et 1,91 ppm.

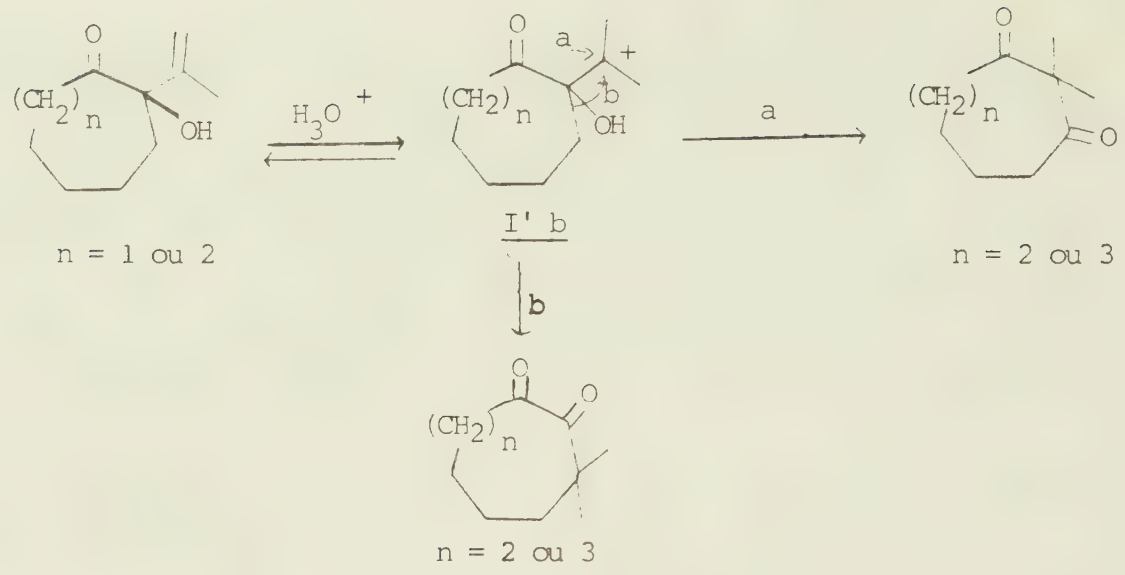
- Par contre, l'examen des spectres de R M N des produits issus de 105 et 111 montre la présence de très peu de produit diénique attendu, à coté d'une abondante quantité de résines.



n = 5 : 105

n = 6 : 111

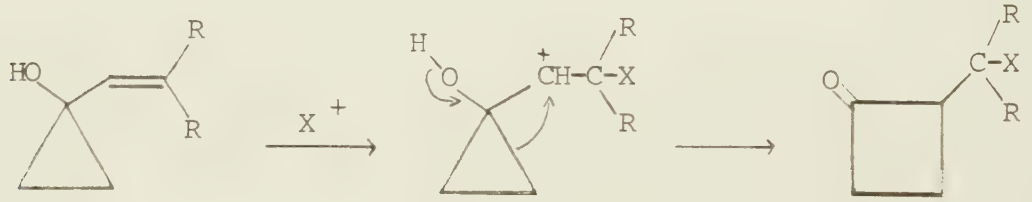
(*) Obtenus à partir du bromo-1 propène-1 cis + trans.



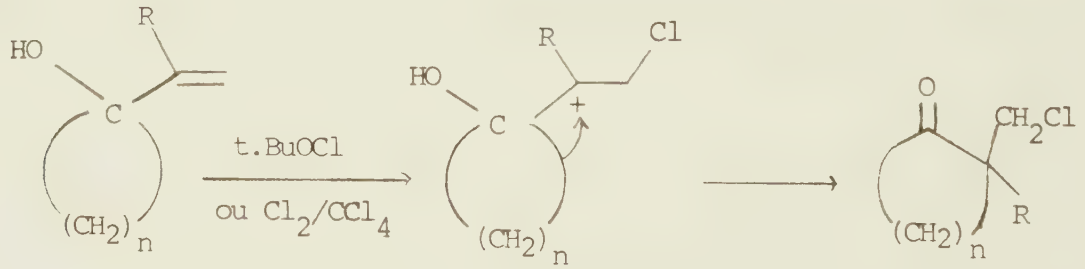
n = 1 ou 2 — I' b — n = 2 ou 3

n = 2 ou 3

Ce schéma d'agrandissement de cycle est à rapprocher, pour des travaux récents, de l'isomérisation facile du vinyl-1 cyclopropanol en cyclobutanone via le mécanisme proposé en milieu acide (78) ou par chauffage (79),



ainsi que du travail assez voisin de C. JOHNSON (80) concernant les cycles ayant de 4 à 7 atomes de carbone.



(78) H. WASSERMAN et D. CLAGETT, J. amer. chem. Soc., 1966, 88, 5368.
H. WASSERMAN, R. COHOY et M. BAIRD, J. amer. chem. Soc., 1969, 91, 2375.

(79) J.R. SALAUN et J.M. CONIA, Tetrahedron Letters, 1972, 2849.

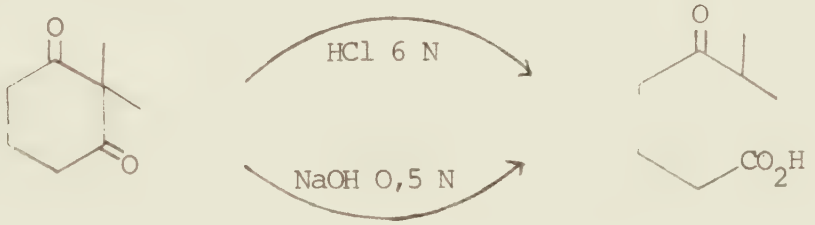
(80) C. JOHNSON, C. CHEER et D. GOLDSMITH, J. Org. Chem., 1964, 29, 3320.
C. JOHNSON et R. HEER, J. Org. Chem., 1973, 38, 3153.

Enfin, S. JULIA (81) en employant des conditions différentes (N B S dans le dioxanne) aboutit à des résultats semblables.

Il faut noter aussi que l'expansion de cycle par migration d'un acétyle a également été observée par action d'un milieu acide (de LEWIS ou de BRONSTED) sur certaines spiro α,β-époxy-cétones (voir chapitre II).

β) ouverture de la β-dione 125 en céto-acide 131

Si l'ouverture en milieu basique de β-cyclènediones substituées a fait l'objet de nombreux travaux (82) , l'examen de la littérature montre toutefois que la diméthyl-2,2 cyclohexanedione-1,3 (ou diméthyl-2,2 dihydro-résorcinol) s'ouvre pour donner l'acide δ-cétonique correspondant aussi bien en milieu acide (HCl 6 N) (83) que basique (NaOH 0,5 N) (84).



L'ouverture de 125 en acide méthyl-8 oxo-7 nonanoïque 131 dans les conditions employées (H_2SO_4 20 % à reflux) apparaît donc raisonnable.

---

(81) S. JULIA, M. JULIA, H. LINARES et J.C. BLONDEL, Bull. Soc. Chim., 1962, p. 1952.

S. JULIA et C. GUEREMY, Bull. Soc. Chim., 1965, p. 2994.

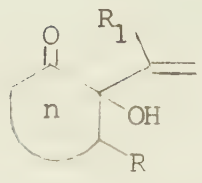
(82) Par exemple : H. STETTER et W. DIERICHS, Chem. Ber., 1952, 82, 61.

A. IJIMA, H. MIZUNO et K. TAKAHASHI, Chem. Pharm. Bull. Tokyo, 1971, 19, 1053 et 1973, 21, 215.

(83) I. NAZAZOV et S. ZAV'YALOV, Zhur. Obshei. Khim., 1953, 23, 1703-12.

(84) S. ESKOLA, A. AUVINEN, A. HIRVIMIES, T. RINNE et R. WARIS, Suomen Kemistilehti, 1954, 27 B, 88-92.

c) Réaction d'isomérisation observée à partir des cétols du type I c



I c

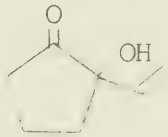
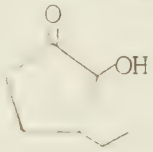
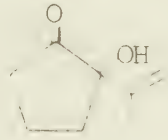
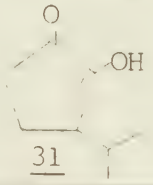
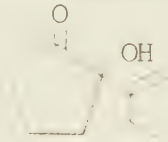
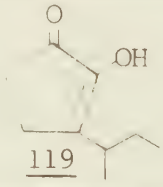
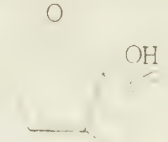
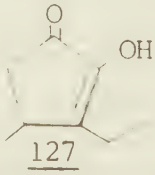
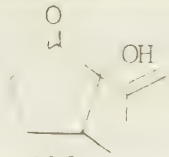
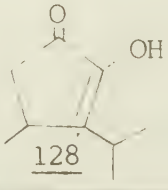
n = 5, 6, 7

R_1 = H, CH_3 ou C_2H_5

R = H ou CH_3

Tous les autres α-cétols préparés qui sont des α-méthylène carbinols de type Ic (R_2 = R_3 = H) donnent lieu à un même type d'isomérisation.

α-cétols à cycle pentacarboné

α-cétols I c	t° et temps de réaction	Composés définis formés	Rdt
 102	60° 15 h	 30	52 %
 103	80° 2 h	 31	87 %
 104	80° 2 h	 119	69 %
 115	90° 3 h	 127	55 %
 116	90° 3 h	 128	70 %

Les rendements indiqués sont ceux correspondant aux produits purifiés.

- L'hydroxy-2 vinyl-2 cyclopentanone 102 après 15 h de traitement acide à 60° disparaît totalement ; on observe la formation d'éthyl-3 cyclopentanedione-1,2 30 avec un rendement de 52 %. Cette dione déjà décrite (30) a ses caractéristiques physiques et spectrales en accord avec la littérature (F = 41° - Litt. (30) 42-44°).

- L'hydroxy-2 isopropényl-2 cyclopentanone 103 conduit après 2 h de réaction à 80° à l'isopropyl-3 cyclopentanedione-1,2 31 (F = 66-68°) (Rdt 87 %).

Le spectre I R de 31 présente notamment une bande carbonyle intense à 1700 cm^{-1}, une bande $\nu_{C=C}$ forte à 1650 cm^{-1} et une bande hydroxyle à 3300 cm^{-1}.

Le spectre de R M N confirme également la structure avancée : doublet à δ 1,18 ppm (2 CH_3) et multiplet à δ 3 ppm (1 H tertiaire) sont caractéristiques de l'isopropyle. Les 2 groupes méthylène donnent un signal sous forme d'un singulet fin à δ 2,41 ppm. L'influence du groupe carbonyle et de la double liaison dans un tel système est la même sur les méthylènes respectivement en α (85). Son spectre U V présente un maximum d'absorption à 260 nm.

- L'(éthyl-1 vinyl)-2 hydroxy-2 cyclopentanone 104 après 2 h de réaction à 80° conduit à la (méthyl-1 propyl)-3 cyclopentanedione 119 (huile) (Rdt 69 %). Les spectres I R et U V très voisins de ceux de 31 sont en accord avec cette structure. Le spectre de R M N de 119 présente à nouveau un singulet à δ 2,38 ppm des 2 méthylènes. A δ 0,9 ppm, un triplet dégénéré et à δ 1,1 ppm un doublet sont les signaux des méthyles de la chaîne.

- La transformation de l'hydroxy-2 méthyl-3 vinyl-2 cyclopentanone 115 en éthyl-3 méthyl-4 cyclopentanedione-1,2 127 et de l'hydroxy-2 méthyl-3 isopropényl-2 cyclopentanone 116 en méthyl-4 isopropyl-3 cyclopentanedione-1,2 128 est conduite à 90° (2 - 3 h). Les rendements sont respectivement de 55 et 70 %.

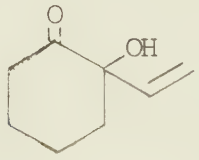
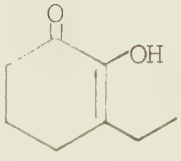
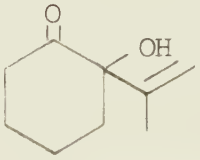
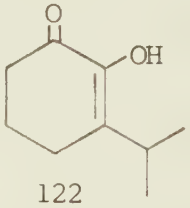
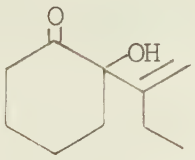
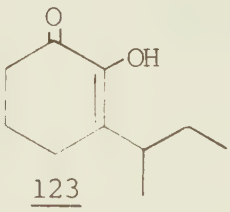
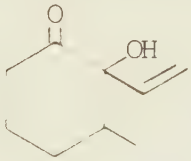
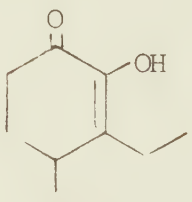
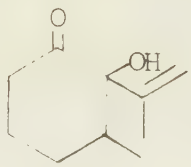
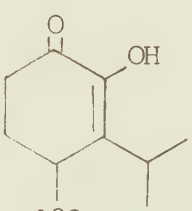
Les structures de 127 et 128 possédant un méthyle en position 4, ont été établies par comparaison de leurs spectres avec ceux de 30 et 31.

---

(30) Référence déjà citée p. 12.

(85) J. B. SON BREDENBERG, Acta Chem. Scand., 1959, 1733.

-α-cétols à cycle hexacarboné

α-cétols I c	θ et temps de réaction	Composés définis formés	Rdt
 108	80° 3 h	 121	75 %
 109	80° 2 h	 122	90 %
 110	80° 2 h	 123	60 %
 117	90° 2 h	 129	60 %
 118	90° 2 h	 130	80 %

Les rendements indiqués sont ceux correspondant aux produits purifiés.

TABLEAU IV

- L'hydroxy-2 vinyl-2 cyclohexanone 108 après 3 heures de réaction à 80° est totalement transformée en éthyl-3 cyclohexanedione-1,2 121, déjà décrite (86). La réaction est nettement plus facile à effectuer que pour 102 et le rendement est très supérieur (75 %).

- L'hydroxy-2 isopropényl-2 cyclohexanone 109 traitée 2 h à 80° s'isomérise entièrement en isopropyl-3 cyclohexanedione-1,2 122 avec un rendement de 90 %. Le produit brut cristallise à froid ($T < 15°$), ce qui démontre une absence quasi-totale de résine. La structure d'α-cyclohexanedione est confirmée par l'étude des spectres.

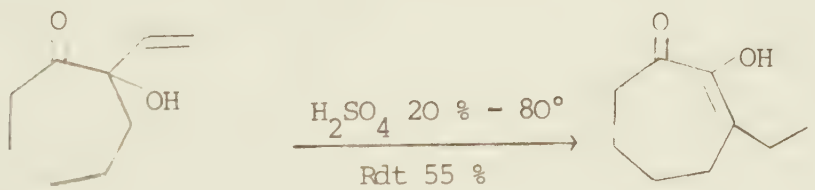
Le spectre I R présente une bande carbonyle à 1680 cm^{-1}, une bande forte à 1650 cm^{-1} ($\nu_{C=C}$) et une bande à 3420 cm^{-1} (énol) et le spectre U V possède un λ_{max} à 274 nm.

Le spectre de R M N montre notamment la présence d'un isopropyle (doublet à δ 1,1 ppm (2 CH_3) et multiplet à δ 3,1 ppm (1 H tertiaire)) et la disparition des protons éthyléniques.

- L'(éthyl-1 vinyl)-2 hydroxy-2 cyclohexanone-1 110 se réarrange en (méthyl-1 propyl)-3 cyclohexanedione-1,2 123 dans les mêmes conditions (2 h - 80°). Le rendement (60 %) est toutefois inférieur. Le spectre I R, pour l'essentiel, est identique à 122 et on trouve en R M N les 2 méthyles caractéristiques de la chaîne (triplet dissymétrique à δ 0,85 ppm et doublet à δ 1 ppm).

- De même, l'hydroxy-2 méthyl-3 vinyl-2 cyclohexanone 117 et l'hydroxy-2 isopropényl-2 méthyl-3 cyclohexanone 118 conduisent à l'éthyl-3 méthyl-4 cyclohexanedione-1,2 129 et à l'isopropyl-3 méthyl-4 cyclohexanedione-1,2 130 avec des rendements de 60 et 80 % respectivement.

Au départ des α-cétols à cycle carboné en C_7, seule l'hydroxy-2 vinyl-2 cycloheptanone 112 s'isomérise en éthyl-3 cycloheptanedione-1,2 124 avec un rendement de 55 %.



112 124

Les spectres de 124 montrent que ce composé existe sous forme dione et céto-énol. En I R notamment, une bande carbonyle forte à 1700 cm^{-1} (forme dione) et des bandes à 1660 cm^{-1} ($\nu_{C=O}$), 1630 cm^{-1} ($\nu_{C=C}$) et 3400 cm^{-1} (hydroxyle) caractérisent la forme énol.

---

(86) I. NAZAROV et S. ZAV'YALOV, Izvest. Akad. Nauk., 1958, 200-3.

Discussion

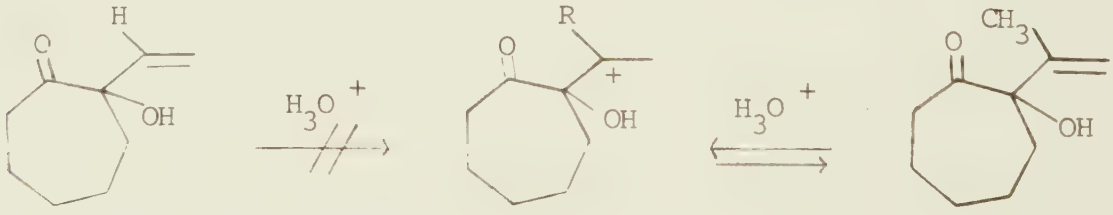
Par action de H_2SO_4 20 %, le seul produit isolé à partir des cétols de type Ic est donc,[2] dans tous les cas, la dicétone du type IIc.

I c II c

- S'il est difficile de comparer les différents résultats (tableaux III et IV) du fait des résinifications observées dans certains cas et de l'incertitude quant à leur origine (instabilité du produit de départ ou d'arrivée), les passages 113 ⟶ 31 et 109 ⟶ 122 paraissent assez significatifs. La présence d'un groupe vinyle substitué par R_1 favorise le réarrangement dans les conditions employées.

- Lorsque l'on passe de la série des cycles en C_5 à celle en C_6, les résultats sont assez comparables. Le rendement moyen obtenu en éthyl-3 cyclopentanedione-1,2 30 (52 %) étant certainement dû à l'instabilité de 30 (30) : cette dione n'est isolable que si la température ne dépasse pas 60°.

- La différence de comportement entre 112 (isomérisation) et 113 (agrandissement de cycle) ne peut s'expliquer que par la nature du bromoalcène employé qui permet la formation plus ou moins facile d'un carbocation tel I'b.



112 I' b 113

R = H ou CH_3

- L'étude des cétols substitués en position 3 (115 à 118) a été effectuée dans le but d'obtenir des alcoyl-3 méthyl-4 cyclanediones-1,2 nouvelles dont le seul exemple décrit dans la littérature est la diméthyl-3,4 cyclopentanedione-1,2 (87).

---

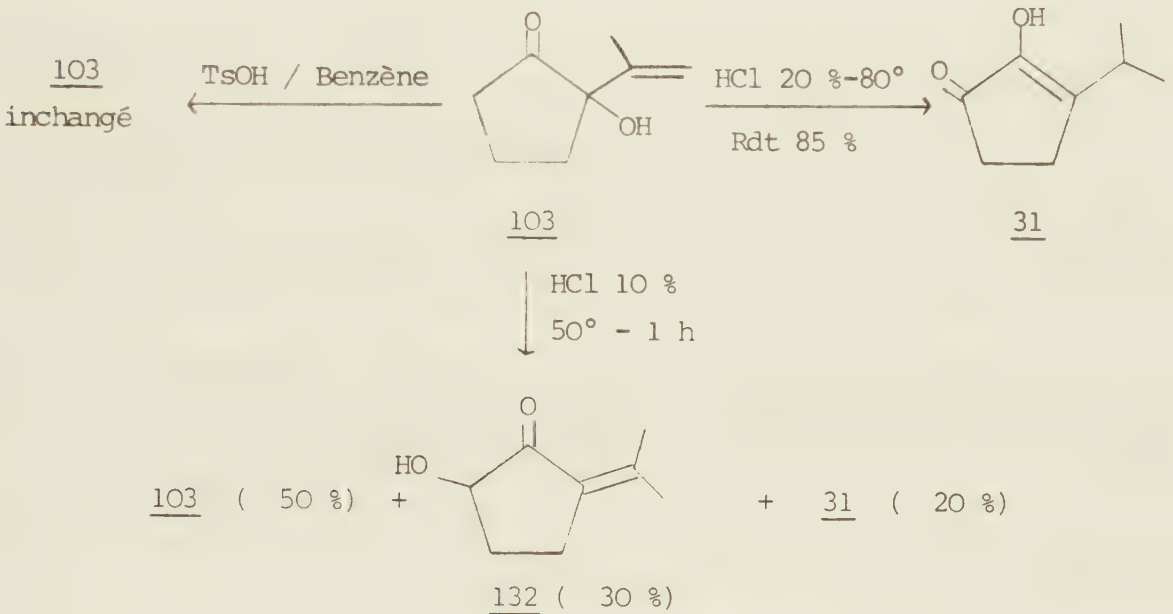
(30) Référence déjà citée p. 12.

(87) GIANTURCO et P. FRIEDEL, Tetrahedron, 1963, 19, 2039.

III - ETUDE DU MECANISME D'ISOMERISATION DES CETOLS Ic

1 - Reactions complémentaires

a) Afin de tester les conditions du réarrangement observé, l'action de plusieurs milieux acides différents a été étudiée sur le cétol 103, composé donnant facilement l'isomérisation en α-dicétone avec l'acide sulfurique.



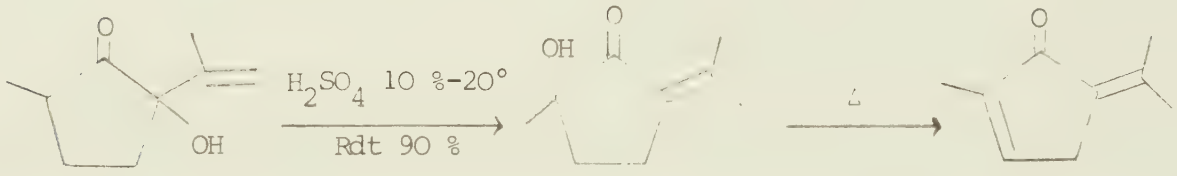
- Par action d'acide de LEWIS (BF_3, Et_2O à 0° dans l'éther) ou d'acide polyphosphorique à 100°, on obtient des résines avec des traces de produits de deshydratation.

- Avec HCl 20 %, le réarrangement est également observé et le rendement en isopropyl-3 cyclopentanedione-1,2 31 n'est pas modifié de manière sensible. Par contre, lorsque les conditions opératoires sont différentes (temps de réaction plus court, température moins élevée, milieu plus faiblement acide), l'étude en R M N du composé brut permet d'observer la présence de 3 composés : le produit de départ 103 inchangé, la dione attendue 31, un composé 132 (30 %), intermédiaire du réarrangement.

132 ne peut être isolé pur par distillation ou C P V. En C P V, à 180° on isole 113 (50 %) et 31 (50 %) et d'après leurs proportions, on en déduit que 132 se transforme en 31 par simple chauffage.

b) Afin d'observer comment évoluerait le réarrangement avec un cétol α'-substitué, nous avons préparé l'hydroxy-2 isopropényl-2 méthyl-5 cyclopentanone 107.

Par agitation une heure à 20° dans H_2SO_4 ou HCl 10 %, 107 s'isomérise en 133, l'hydroxy-2 méthyl-2 isopropylidène-5 cyclopentanone (Rdt 90 %).



107 133 134

133 présente en I R une bande forte à 1705 cm^{-1} ($\nu_{C=O}$ conjuguée), une bande à 1640 cm^{-1} faible ($\nu_{C=C}$) et un hydroxyle à 3340 cm^{-1}.

Outre un singulet à δ 1,2 ppm, caractéristique du méthyle sur le cycle, on peut noter en R M N la présence des signaux des méthyles du groupe isopropylidène. Il est connu en effet (88) que le signal du méthyle le plus proche du carbonyle, donc le plus déblindé, est à δ 2,21 ppm et se présente sous forme d'un triplet (J = 1,5 cps, couplage ^5J) alors que l'autre (le plus loin du carbonyle) est à δ 1,85 ppm et est singulet.

De tels signaux, caractéristiques d'un isopropylidène, ont été également observés à la lecture du spectre de R M N du mélange 103, 31, 132 précédent, ce qui nous a permis d'affirmer la présence de 132.

L'intermédiaire 133, bien que stable en milieu acide à 20°, est par contre deshydraté totalement par simple passage entre 160 et 180° dans le chromatographe en phase vapeur.

L'isopropylidène-2 méthyl-5 cyclopentène-2 one-1 134 est obtenue quantitativement et confirme, par conséquent, la structure de 133. Son spectre I R présente une bande carbonyle à 1690 cm^{-1} et 2 bandes éthyléniques à 1650 et 1630 cm^{-1}.

Le spectre de R M N est constitué d'un multiplet à δ 6,92 ppm pour le proton oléfinique, d'un quadruplet à δ 1,75 ppm pour le méthyle du cycle (couplage $CH_3 - H_3$ et $CH_3 - H_4$). Les déplacements chimiques pour les méthyles de l'isopropylidène sont les mêmes que pour 133, mais on constate que pour le méthyle le plus proche du carbonyle, le couplage J_5 a disparu.

c) Action de HBr gazeux sur 107

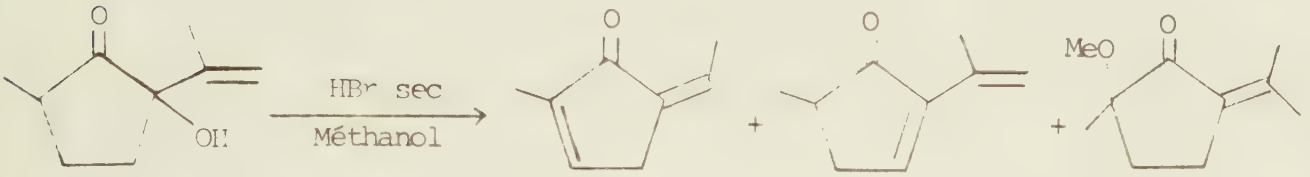
D'après ces résultats, nous pouvons affirmer que le composé 133 résulte d'une transposition allylique via l'énol, mais il est néanmoins impossible de préciser si elle se fait avec substitution ou simplement par migration du groupement nucléophile OH^-.

---

(88) J.M. CONIA et P. AMICE, Bull. Soc. Chim., 1970, p. 2972-80.
J.E. BALDWIN, J. Org. Chem., 1965, 30, 2423.

107 a donc été traité dans du méthanol anhydre par HBr gazeux et sec.

Après 1 heure de réaction à 20°, ce cétol conduit à un mélange de 3 produits séparés par chromatographie sur gel de silice.



107 134 (35 %) 135 (10 %) 136 (55 %)

134, déjà préparé, est le produit de deshydratation "anormale" obtenu à partir de 107. (Ce phénomène est quelquefois rencontré à partir d'acyloïnes non susbtituées (65)).

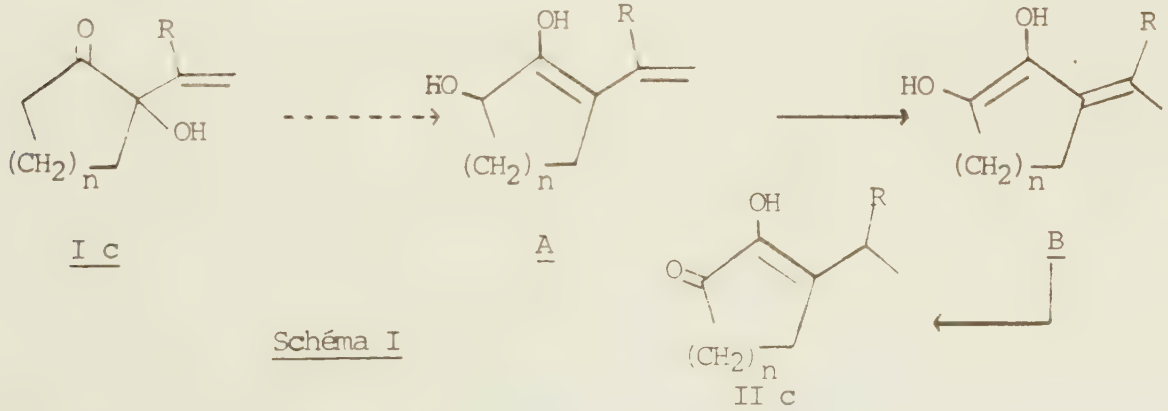
135, produit de deshydratation attendu, est facilement identifié en R M N par la présence des signaux des protons du système vinylique rigide (δ 5,05 ppm et δ 6,05 ppm) et du proton éthylénique à δ 7,2 ppm.

La méthoxy-2 méthyl-2 isopropylidène-5 cyclopentanone 136, qui est le résultat d'une substitution allylique, présente à 55 %, est caractérisée par comparaison de ses spectres avec ceux de 133. Seules l'absence de l'hydroxyle en I R et la présence d'un singulet à δ 3,1 ppm en R M N (OCH_3) différent.

2 - Mécanisme et réactions de la littérature pouvant s'en rapprocher

L'α-dicétone IIc, qui n'est formée qu'en présence d'un acide protonique fort (H_2SO_4 20 % ou HCl 20 %), est isomère de l'α-cétol Ic de départ.

Pour expliquer ce réarrangement qui ne modifie pas le squelette carboné et se résume donc au déplacement d'un atome d'oxygène accompagné d'une nouvelle organisation des liaisons π, on peut écrire un premier schéma de principe :



I c A B II c

Schéma I

Un tel schéma fait apparaître deux intermédiaires A et B qui précèdent IIc, composé final, thermodynamiquement plus stable. Les composés 132 et 133 sont apparentés à B.

Les transformations A ⟶ B et B ⟶ IIc peuvent être rationalisées par des mécanismes faisant appel à des migrations de protons ou aux équilibres céto-énoliques (Schéma II).

Deux voies peuvent être envisagées pour le passage A ⟶ B : soit la migration 1,5 du proton situé en α' du carbonyle (voie α), soit un transfert cyclique concerté (voie β). Toutes deux aboutissant au même intermédiaire B qui a été mis en évidence au départ du composé 103.

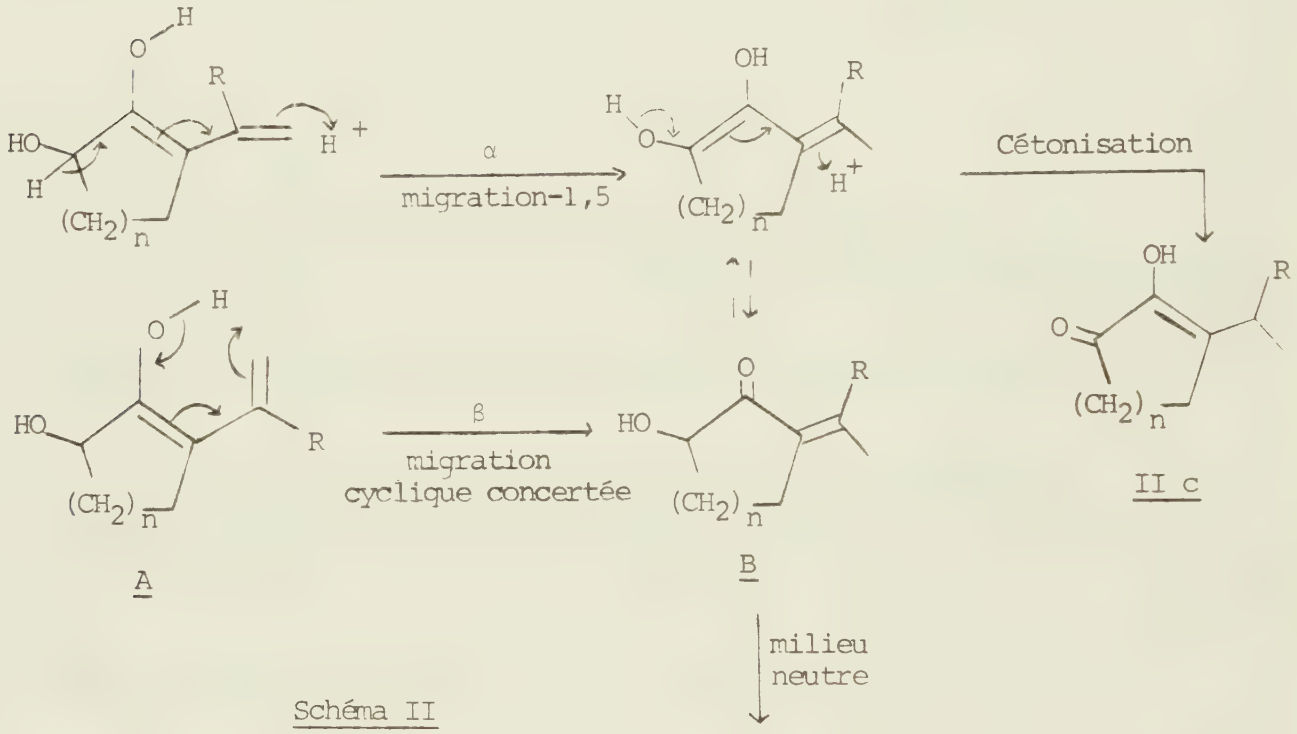
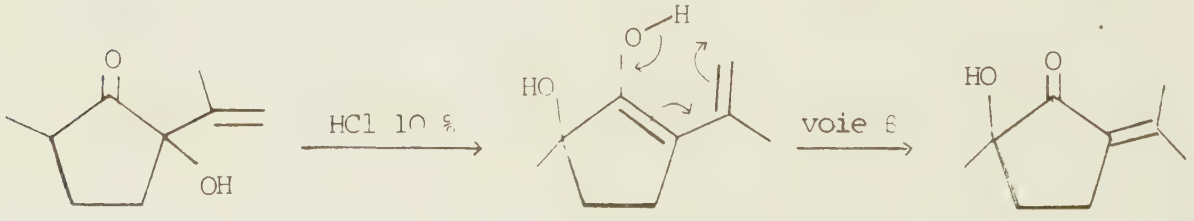


Schéma II

132 (pour l'exemple 103)

Ce schéma fait apparaître le rôle essentiel du proton situé en α' de A. Ce rôle a été démontré au départ de 107 où, comme nous l'avons vu, le seul composé isolable après traitement acide (HCl 10 %, 20°) est 133.



107 A 133 (B)

Le méthyle en α' du carbonyle empêche l'hydroxyle de passer sous forme cétonique.

Enfin, la dernière étape de cétonisation (passage B ⟶ IIc) est une transformation qui a déjà été avancée par certains auteurs ; notamment, R. REITSEMA (89) avec le réarrangement de l'hydroxy-pulégone en diosphénol par traitement basique ou acide.

Hydroxy-pulégone

Le passage de Ic à A (schéma I) pose plus de difficultés. Or c'est dans cette transformation que réside le succès de ce réarrangement.

Dans le milieu acide utilisé nous pouvons écrire que la cétone passe sous forme énol et que l'hydroxyle d'alcool est protoné, ce qui conduit à Ic^+ (Schéma III). Par perte d'une molécule d'eau, on aboutit alors à un carbocation dont la charge peut exister en trois sites distincts, comme en témoignent les formes mésomères des ions (a) (b) (c), parmi lesquels on reconnait le cation hydroxy-allyle (a). L'existence de ce dernier est avancée dans de nombreux travaux se rapportant soit aux cyclopropanones (90) soit à des réactions de FAWORSKII (91) ou bien à l'époxydation d'allènes (92).

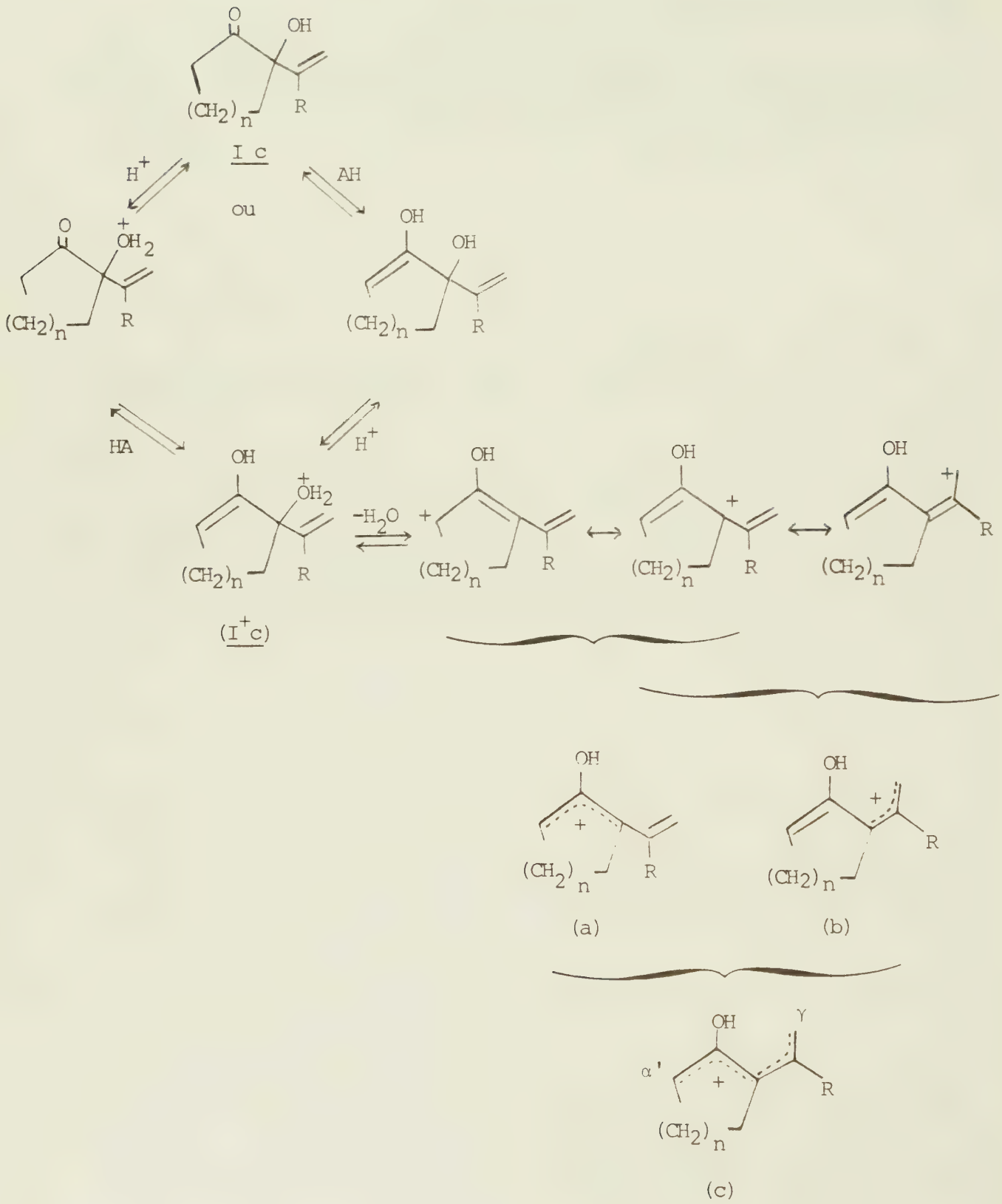
---

(89) R. REITSEMA, J. amer. chem. Soc., 1957, 4465.

(90) N.J. TURO, Accounts Chem. Res., 1969, 2, 25.
N.J. TURO et P.A. LEERMAKERS, J. amer. chem. Soc., 1965, 87, 2774.

(91) F.G. BORDWELL et M.W. CARLSON, J. amer. chem. Soc., 1970, 92, 3377.

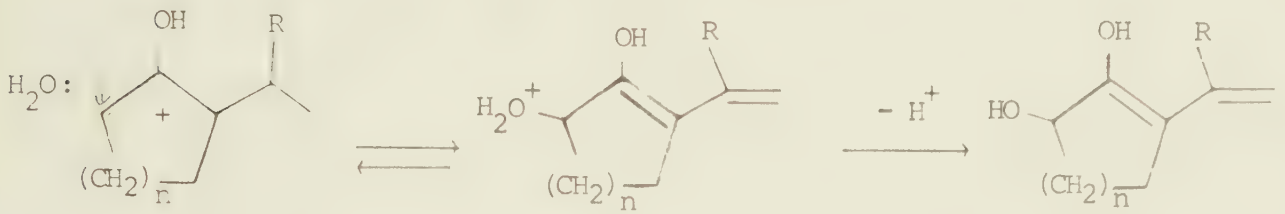
(92) J.K. GRANDALL, W.H. MACHESTER et S.A. SOJKA, J. Org. Chem., 1973, 38, 1149.



SCHEMA III

Dans un cation à charge délocalisée tel que (c), seule l'attaque en α' ou en γ d'une molécule d'eau mène à une espèce nouvelle.

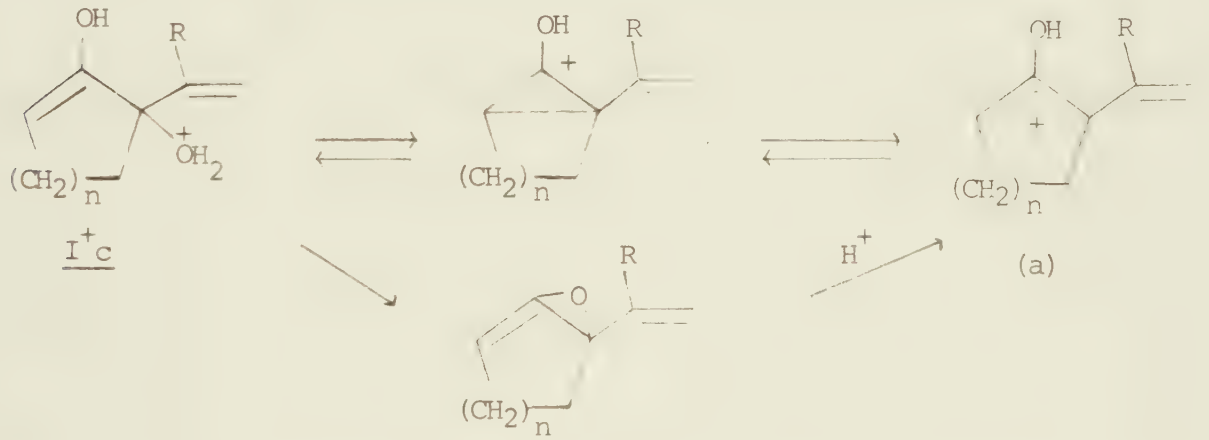
L'attaque en α', favorisée (carbocation II re), conduit précisément à la molécule A par départ d'un proton de l'ion oxonium.



(c) A

Il est évident que d'autres intermédiaires peuvent être écrits entre un cation tel Ic+ et A.

En particulier, on peut imaginer un cyclopropanol qui conduirait par ouverture du cyclopropane au même cation hydroxy-allyle (a), ou bien, que I$_c^+$ conduirait d'abord à un oxyde d'allène, précurseur du même cation (a), par protonation.



I$^+$c (a)

Ces deux dernières hypothèses sont néanmoins peu probables. En particulier, un époxyde d'allène du type ci-dessus demanderait certainement beaucoup d'énergie pour se faire. (De tels époxydes sont connus pour un cycle à 9 carbones (92)). De plus, c'est une espèce moléculaire non chargée. De tels ions cyclopropaniques ou molécules ont néanmoins été avancés dans des travaux concernant la substitution de cétones α-halogénées (91, 92, 93).

Enfin, un dernier point mérite discussion : Est-on en présence d'une réaction de substitution nucléophile S N_2' ?

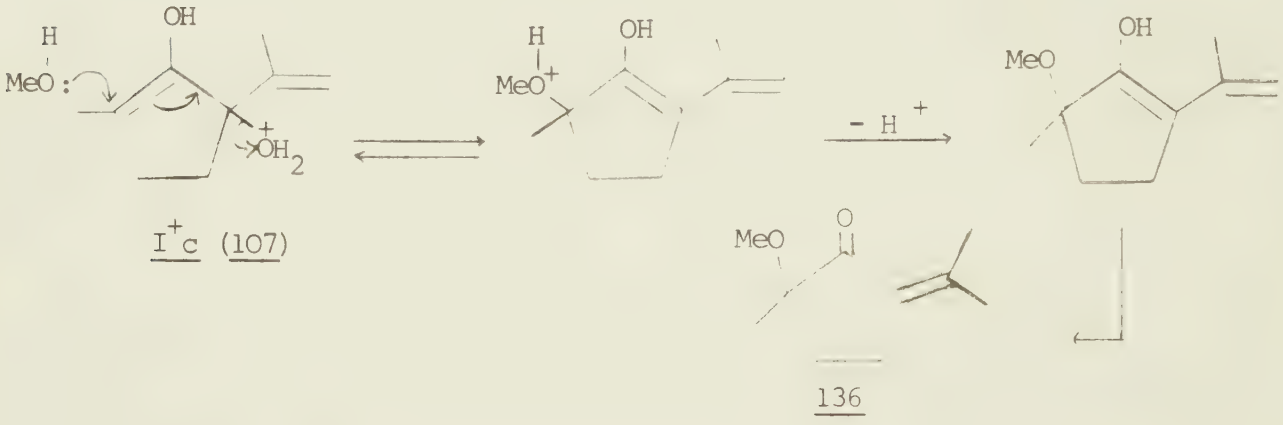
Quelques éclaircissements sont apportés expérimentalement par action d'un acide protonique sec (HBr gazeux dans le méthanol) sur 107. Ce composé conduit, comme nous l'avons vu, au produit méthoxylé en α' 136 avec un rendement de 55 %.

---

(91) - (92) Références déjà citées p. 61.

Il est possible qu'un tel composé provienne d'une réaction de substitution allylique anormale (SN'_{1ou2}) où un groupement électronégatif (OH^-) a été remplacé par un autre (MeO^-) avec réarrangement.

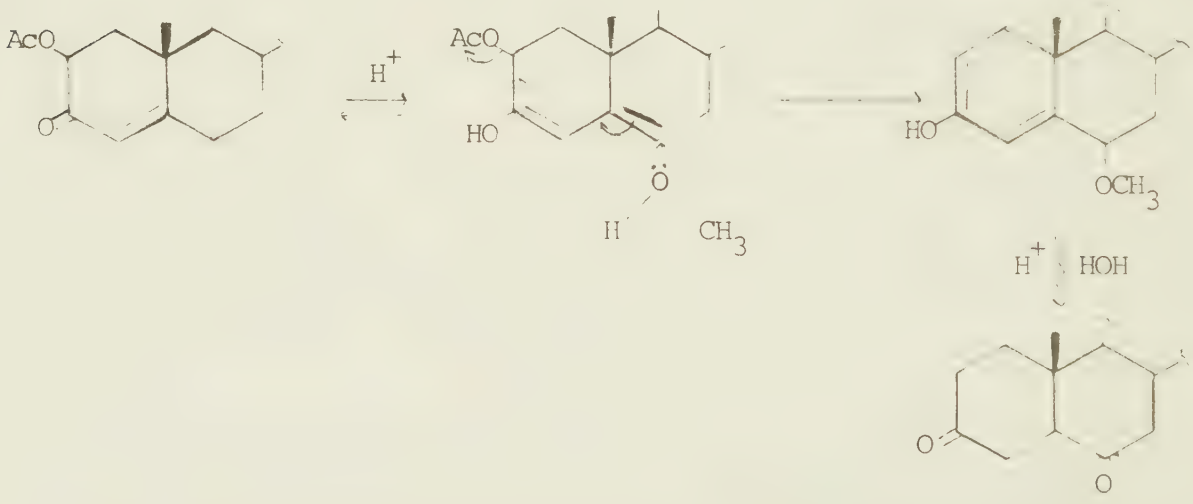
Une telle réaction de type SN' s'écrirait au départ de I^+c du composé 107 selon le schéma suivant :



I^+c (107)

136

Divers auteurs, par exemple dans le domaine des céto-stéroïdes, ont obtenu des substitutions SN'_2. R.L. CLARKE (94) a traité en milieu acide (acide para-toluènesulfonique) dans le méthanol le diacétate de l'hydroxy-testostérone.



L. FIESER (95) ou J. COX (96) interprétent de même des substitutions "anormales" de bromo-céto-stéroïdes déjà observées par d'autres auteurs (97, 98).

---

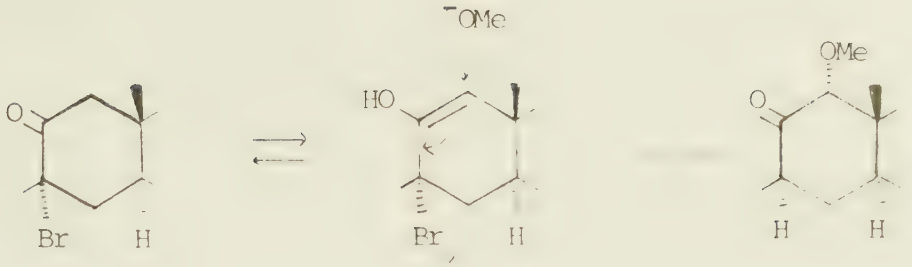
(94) R. CLARKE, J. amer. chem. Soc., 1960, 82, 4629.

(95) L. FIESER et M. ROMERO, J. amer. chem. Soc., 1953, 75, 4716.

(96) J. COX, J. Chem. Soc., 1960, 4508.

(97) H. INHOFFEN et G. ZUHLSDORFF, Chem. Ber., 1943, 76, 233.

(98) F. SONDHEIMER et S. KAUFMANN, J. amer. chem. Soc., 1953, 75, 4712.



Ces interprétations n'ont d'ailleurs pas eu l'accord de tous (99), mais dans le cas qui nous concerne, il est difficile de rejeter cette hypothèse, tout au plus peut-on dire en s'appuyant sur les travaux récents de F. BORDWELL (100) que si la réaction est une SN'_2, elle n'est pas concertée puisque : "il est douteux qu'un mécanisme SN'_2 concerté ait été ou ne sera jamais réalisé" (101).

En résumé, le passage de Ic^+ à l'intermédiaire supposé A, peut être décrit par divers chemins qui sont à rattacher aux réactions connues sous le nom de SN'_1 ou SN'_2 et en l'absence de mesures cinétiques, il est difficile de préférer un intermédiaire plutôt qu'un autre.

---

(99) C. CROWNE, R. EVANS, G. GREEN et A. LONG, J. Chem. Soc., 1956, 4351.

(100) F.G. BORDWELL, Acc. of Chem. Res., 1970, 281.
F.G. BORDWELL et D.A. SCHESCNAYDER, J. Org. Chem., 1968, 33, 3240.

(101) F.G. BORDWELL et T.G. MECCA, J. amer. chem. Soc., 1972, 94, 5829.

CONCLUSION

La méthode décrite permet d'obtenir par condensation d'un organométallique vinylique sur une cyclanedione-1,2, soit une alcoyl-3 cyclanedione-1,2 (102) ou une dialcoyl-3,4 cyclanedione (103), soit une alcoyl-2 cyclanedione-1,3 pour des cycles avec $n \geq 7$.

La transformation qui aboutit à une α-dicétone, fait intervenir une forme énol qui est plus difficile à créer lorsque la taille du cycle augmente (104). Ainsi peut-on expliquer l'évolution différente suivie par 103, ou 109 et 113 ou 114.

La double liaison de la chaîne alcényle doit pouvoir participer facilement au réarrangement de la molécule, ce qui limite l'obtention des alcoyl-3 cyclanediones au départ de cétols du type Ic.

Afin de rendre plus générale l'obtention de ce nouveau mécanisme, nous avons étudié le comportement en milieu acide d'α,β- époxy-cétones.

---

(102) C. MAIGNAN et F. ROUESSAC, Bull. Soc. Chim., 1974, p. 2035

(103) C. MAIGNAN et F. ROUESSAC, Bull. Soc. Chim., 1973, p. 1454.

(104) PATAI, Tome II, 1970, Interscience Pub. Co. S. FORSEN et M. NILSON, p. 162.

IIème CHAPITRE

COMPORTEMENT DE QUELQUES α,β-EPOXY-CETONES SPIRANIQUES EN MILIEU ACIDE

INTRODUCTION

Les α,β-époxy-cétones spiraniques peuvent se réarranger thermiquement (73, 105, 106), photochimiquement (73, 107) ou par catalyse basique (108) ou acide (109).

Comme le montrent les exemples décrits dans la littérature, l'évolution de ces composés oxiraniques en milieu acide dépend de leur structure et des conditions expérimentales employées.

Ainsi, H. HOUSE et R. WASSON (110) ont isomérisé les époxydes de benzylidène-2 cyclanones par action d'éthérate de trifluorure de bore dans le benzène, en phényl-2 cyclanedione-1,3.

Le même traitement,avec l'éther comme solvant, conduit à un composé d'addition fluoré.

---

(73) Référence déjà citée p. 43.

(105) E. HAWKINS et R. LARGE, J. Chem. Soc., 1974, 2169.

(106) R. WILLIAMS, G. SARKISIAN, J. QUIGLEY, A. HASIUK et R. VANDER VENNEN, J. Org. Chem., 1974, 39, 1028.

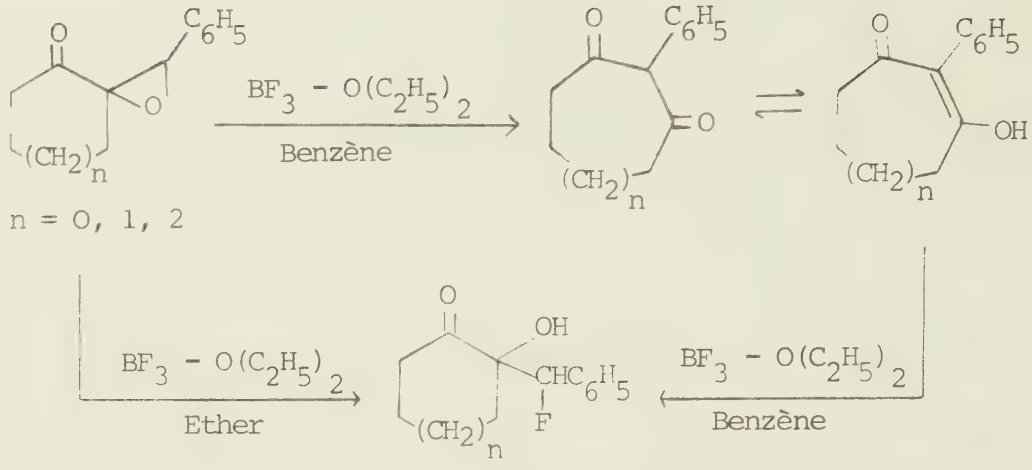
(107) R. WILLIAMS et G. SARKISIAN, J. Org. Chem., 1972, 37, 4463.

H. WUTHRICH, A. SIEWINSKI, J. SCHAFFNER et O. JEGER, Helv. Chim. Acta, 1973, 56, 239.

(108) W. REUSCH et P. MATTISON, Tetrahedron, 1967, 23, 1953.

G. CAVILL et C. HALL, Tetrahedron, 1967, 23, 1119.

(109) J.L. PIERRE, Ann. Chim., 1966, 159-170 (Mise au point).

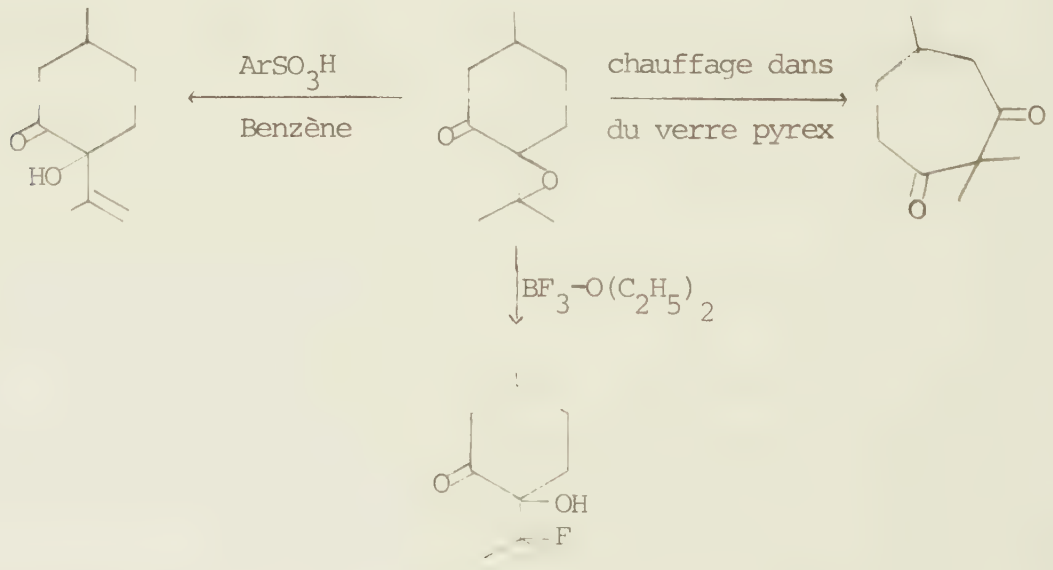


J. AGER, F. EASTWOOD et R. ROBINSON (111), au départ des mêmes composés, ont également observé une réaction d'agrandissement de cycle en employant un acide protonique fort (H_2SO_4 conc. à 0°).

W. REUSCH, M. ANDERSON et C. JONHSON (73) obtiennent, à partir de l'époxyde de pulégone, deux produits suivant les conditions employées :

- Par chauffage dans du verre pyrex (acide de LEWIS), il se forme la β-dicétone d'agrandissement de cycle.

- En milieu acide de BRONSTED ($ArSO_3H$/Benzène) le squelette carboné n'est pas modifié. L'ouverture de l'époxyde, suivie du départ d'un proton, conduit à un cétol insaturé du type Ic (1er chapitre).

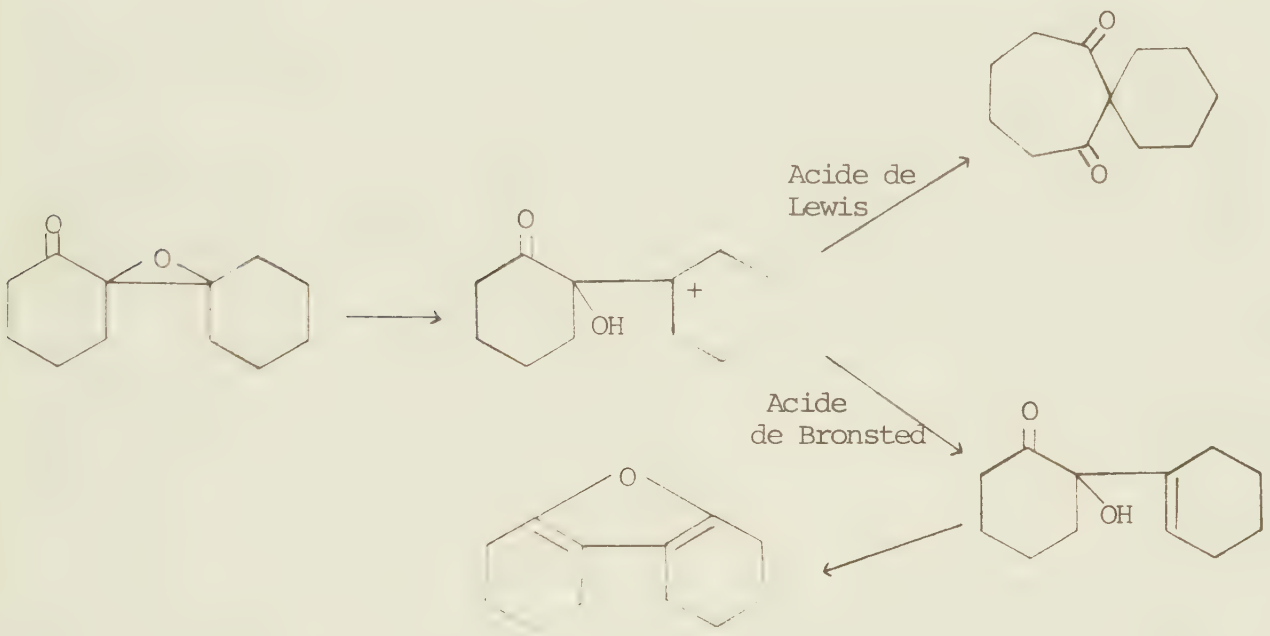


(111) J. AGER, F. EASTWOOD et R. ROBINSON, Tetrahedron, 1966, 277.

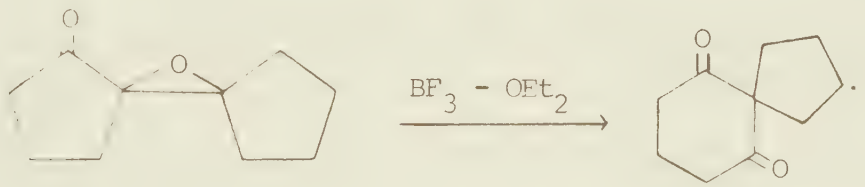
(73) Référence déjà citée p. 43.

A partir de ce même époxyde, S. YAMAMOTO et Coll. (112) ont obtenu récemment une expansion de cycle en milieu acide (action de $ZnBr_2$ à reflux dans le benzène).

L'influence de l'acide ou du solvant employé pour effectuer la transformation d'époxyde spiranique a été étudiée de manière systématique par M. NOJIMA, K. HINOUE et N. TOKURA (74, 113). Au départ de l'époxyde de la cyclohexylidène cyclohexanone, l'acide de BRONSTED (H_2SO_4 ou FSO_3H) favorise, selon ces auteurs, la formation du cétol insaturé ; alors que par action d'un acide de LEWIS (BF_3 - OEt_2 ou $SbCl_5$) on obtient surtout, par migration d'un groupement acétyle, un composé spiranique. (Le rendement pouvant dépasser 90 % suivant la nature du solvant employé).



Enfin, très récemment, J. WILLIAMS et Coll. (106) ont observé une transformation analogue au départ de l'époxyde de la cyclopentylidène cyclopentanone par action de BF_3 - OEt_2.



---

(112) S. YAMAMOTO et Coll., Japan, 74 06 309 (1974), C.A., 1975, 82, 38662.

(74) Référence déjà citée p. 43.

(113) M. NOJIMA, K. HINOUE et N. TOKURA, Bull. Chem. Soc. Japan, 1971, 44, 3096.

(106) Référence déjà citée p. 67.

Les divers composés, obtenus en milieu acide au départ des époxydes du type III décrits dans la littérature, semblent provenir d'un même carbocation de structure III β (schéma IV).

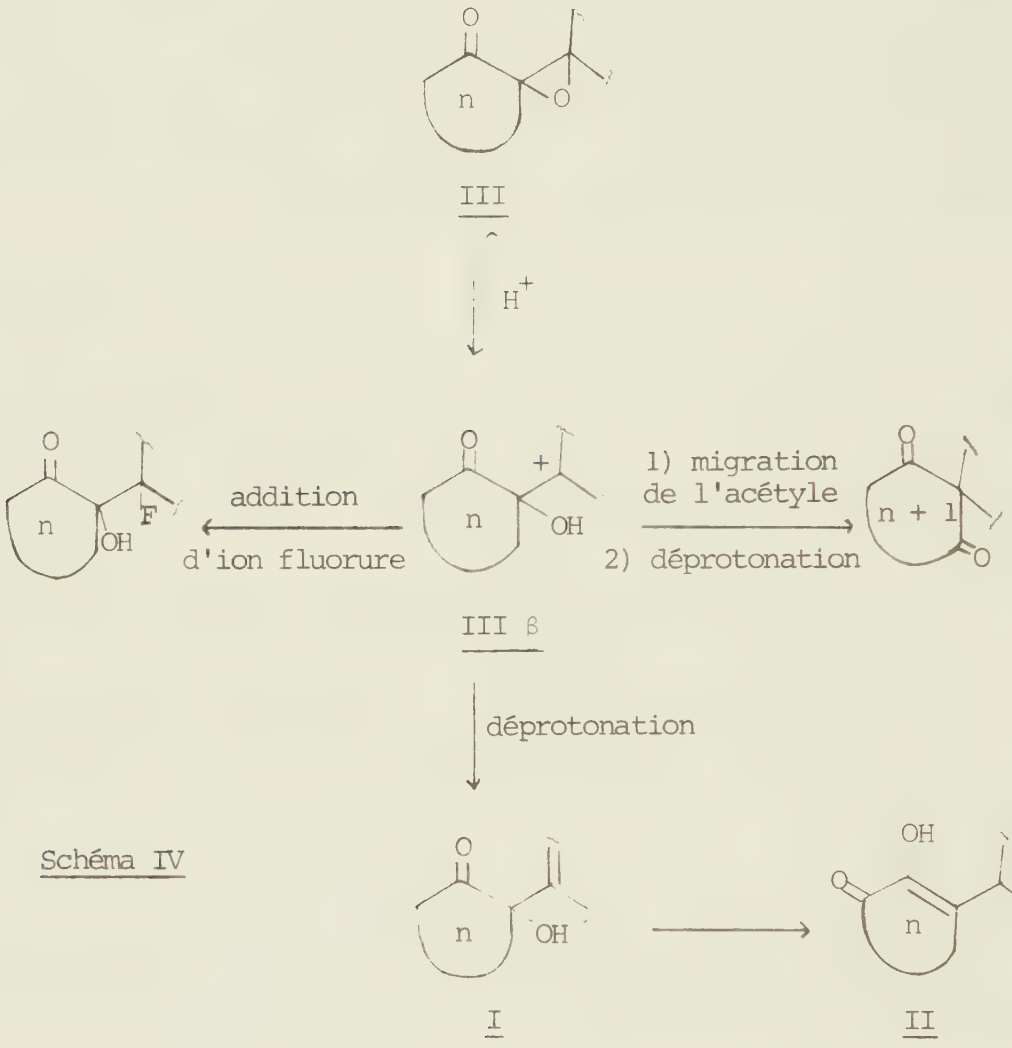


Schéma IV

Les seuls exemples rapportés du passage d'une structure III à une structure I sont obtenus par l'action d'un milieu acide de BRONSTED dans des conditions douces.

BUT DES TRAVAUX

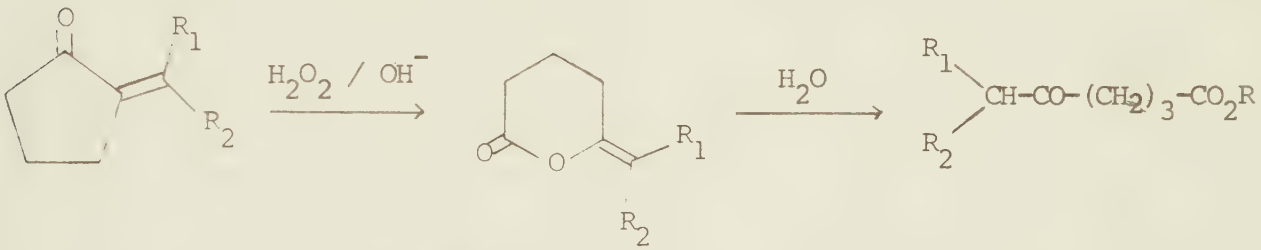
Nous nous sommes proposés de voir si, par action d'un milieu acide fort (acide sulfurique 20 %), un composé du type III pouvait conduire directement à II. En effet, les travaux décrits ci-dessus laissaient prévoir qu'il serait possible d'obtenir le passage III ⟶ II, via I transformé in situ.

I - PREPARATION DE QUELQUES OXA-1 SPIRO [2,4] HEPTANONES-4 et OXA-1 SPIRO [2,5] OCTANONES-4 SUBSTITUEES

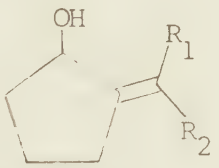
Toutes ont été obtenues par oxydation des alcoylidènes cyclanones correspondantes. Ces dernières sont préparées, soit par condensation alcaline des cyclanones avec des aldéhydes ou des cétones en suivant les descriptions données par la littérature (*), soit, en ce qui concerne l'éthylidène et l'isopropylidène cyclohexanones, par action du magnésien de l'iodure de méthyle sur l'hydroxy-méthylène cyclohexanone (114) ou sur la cyclohexanone carboxylate de méthyle (115).

Parmi les spiro-époxy-cétones étudiées dans le présent travail, seul l'époxyde de la pulégone (116) et celui de la cyclopentylidène cyclopentanone 59 (107) avaient été antérieurement décrits (Tableaux V et VI).

-L'action de nombreux agents époxydants sur des alcoylidènes-2 cyclopentanones a déjà été étudiée par G. LEGUILLANTON (117). En particulier, l'eau oxygénée, l'acide persulfurique ou peracétique réagissent selon la réaction de BAEYER -WILLIGER en donnant, non des époxy-cétones, mais des acides δcétoniques.



L'auteur a également repris, sans succès, une méthode indirecte déjà décrite par HOUSE et WASSON (110) consistant à époxyder l'alcool éthylénique correspondant.



* Les références ne sont citées qu'en partie expérimentale.

---

(114) A. DREIDING et S. NICKEL, J. amer. chem. Soc., 1954, 76, 3905.

(115) S. MUKHERJI, R. GANDHI et O. VIG, J. indian Chem. Soc., 1956, 33, 853-6.

(116) W. REUSCH et C. JOHNSON, J. Org. Chem., 1963, 2557-60.

(107) Référence déjà citée p. 67.

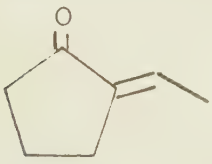
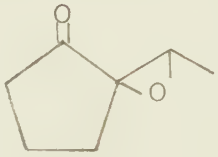
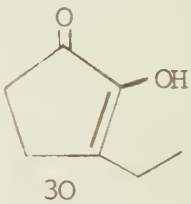
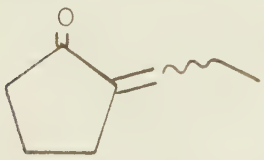
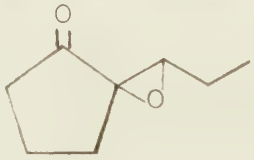
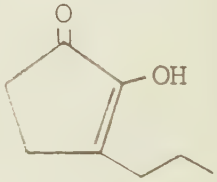
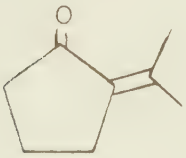
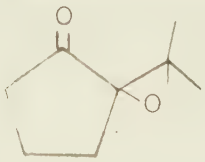
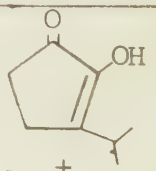
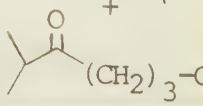
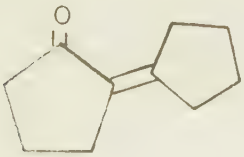
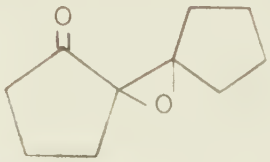
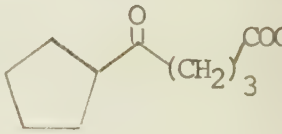
(117) G. LEGUILLANTON, Bull. Soc. Chim., 1969, 8, 2871.

(110) Référence déjà citée p. 67.

Les époxy-cétones 145 à 148 (Tableau V) ont pu toutefois être obtenues au moyen de l'acide méta-chloro-perbenzoïque dans le chloroforme à basse température (3 à 8° suivant les cas).

Même après 18 à 36 h de réaction, le résidu final est généralement souillé par un reste de produit de départ. Celui-ci est éliminé par distillation pour 146 et 147, par contre, 145 et 148 ne peuvent être purifiés que par chromatographie sur gel de silice.

Les spectres I R ($\nu_{C=O}$ 1745 cm^{-1}) de ces composés sont assez voisins. 147 présente un maximum d'absorption en U V situé à 308 nm (ε = 50). Une étude en R M N de ces composés est entreprise ultérieurement.

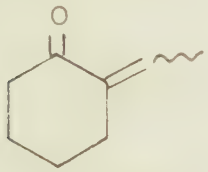
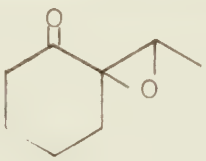
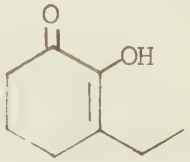
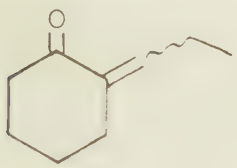
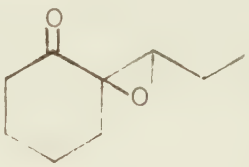
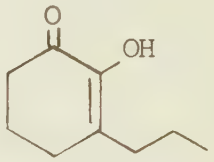
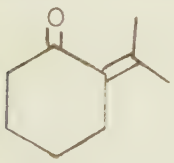
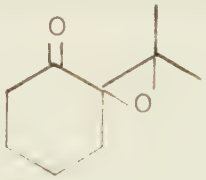
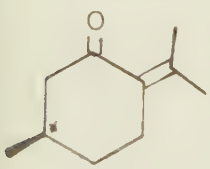
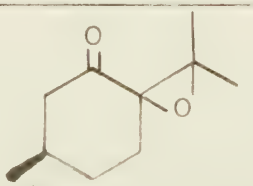
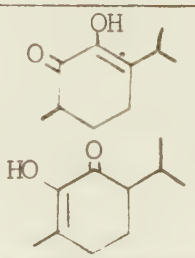
coylidène-2 cyclopentanones de départ	Φ-Cl CO_3H θ et temps de réaction	Epoxy-cétones obtenues	Rdt*	Composés obtenus après isomérisation
 137	3 - 5° 36 h	 145	46 %	 30
 138 (trans 90%-cis 10%)	5 - 8° 24 h	 146	54 %	 153
 139	3 - 5° 24 h	 147	70 %	 31 +  155
 140	3° 18 h	 148*	47 %	 156

* Rendements en produits purifiés.

* Epoxyde déjà décrit (107).

-Les alcoylidène-2 cyclohexanones 141 à 144 sont oxydées sans difficulté par action d'eau oxygénée à 120 vol. en milieu basique en maintenant la température entre 15 et 20°. La réaction est totale et 149 à 152 sont purifié par distillation.

Ces composés présentent en I R une bande carbonyle dans la région de 1720 cm^{-1}.

Alcoylidène-2 cyclohexanones de départ	H_2O_2/OH^- et temps de réaction	Epoxy-cétones obtenues	Rdt*	Composés obtenus après isomérisation
 141 (trans 90%-cis 10%)	15° 4 h	 149	82 %	 121
 142 (trans 80%-cis 20%)	15° 4 h	 150	76 %	 154
 143	15° 4 h	 151	72 %	
 144 (+)-(1 R)	15° 4 h	 152‡ (+)-(1 R : 4 S) (-)-(1 R : 4 R)	67 %	 158 + 157

* Rendements en produits purifiés.

‡ Epoxyde déjà décrit (116).

TABLEAU VI

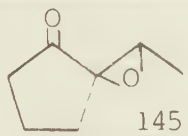
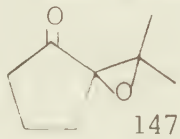
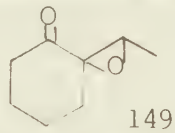
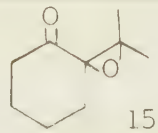
II - ASSIGNATION DES STRUCTURES PAR RESONANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE DES EPOXY-CETONES

La réaction d'époxydation en milieu alcalin n'est pas stéréospécifique mais stéréosélective et, bien que les dérivés éthylidéniques ou propylidéniques de départ soient pour la plupart tous sous la forme trans, leur époxydation ne conduit pas obligatoirement à la même géométrie (109).

Une étude en R M N des effets de solvants et des effets de "Schift-reagents" nous a permis de déterminer la configuration des cétones époxydiques monosubstituées 145 et 149.

a) Effets de solvants (A. S. I. S.) en R M N

Nous avons enregistré les spectres des époxy-cétones 145, 147 et 149 , 151 dans CCl_4 et C_6D_6 et noté les déplacements chimiques des différents protons méthyliques (Tableau VII).

	Position des méthyles (ΔHz / T M S)			Position des H tertiaires (CCl_4)
	CCl_4	C_6D_6	$\Delta^{CCl_4}_{C_6D_6}$	
 145	76 (d)	63,5 (d)	+ 12,5	193 (q)
 147	cis* 79	81	- 2	
	trans* 79	67	+ 11	
 149	76 (d)	63 (d)	+ 13	166 (q)
 151	cis* 67	64	+ 3	
	trans* 81,5	70,5	+ 11	

* Méthyles en cis ou en trans par rapport au carbonyle.

TABLEAU VII

(109) Référence déjà citée p. 67.

- Les problèmes d'attribution qui se posaient pour les dérivés gem-diméthylés 147 et 151 ont été résolus par comparaison des $\Delta^{CCl_4}_{C_6D_6}$ observés avec ceux de l'époxyde de la pulégone 152 déjà décrits dans la littérature (118). Ces résultats sont confirmés par utilisation de réactifs de proximité rapportés dans le paragraphe b.

Le signal à champ fort dans CCl_4 pour la structure 151 a été attribué au méthyle cis et le signal à champ faible au méthyle trans(*).

- D'autre part, l'examen du tableau VII permet de remarquer la présence après oxydation d'un seul isomère pour les composés 145 et 149. (Dans chaque cas, un seul quadruplet pour l'hydrogène tertiaire et un seul doublet pour le méthyle).

- De plus, la comparaison des déplacements chimiques permet d'attribuer une position trans par rapport au carbonyle pour les groupements méthyles de ces époxydes monosubstitués.

b) Utilisation du tris -(dipivaloyl méthanate)- d'europium

Il nous a paru intéressant d'utiliser un complexe lanthanidique pour apporter une preuve supplémentaire à la structure avancée pour 145 et 149.

Nous avons utilisé le tris -(dipivaloyl méthanate)-d'europium ($(D\ P\ M)_3\ Eu$) connu pour accroître, en général, le déplacement chimique des signaux des protons d'autant plus qu'ils sont proches de l'atome d'europium (119).

-En conséquence, nous avons noté les déplacements chimiques des protons méthyliques de 151 pour des concentrations croissantes de $Eu(D\ P\ M)_3$ (graphique n° 1).

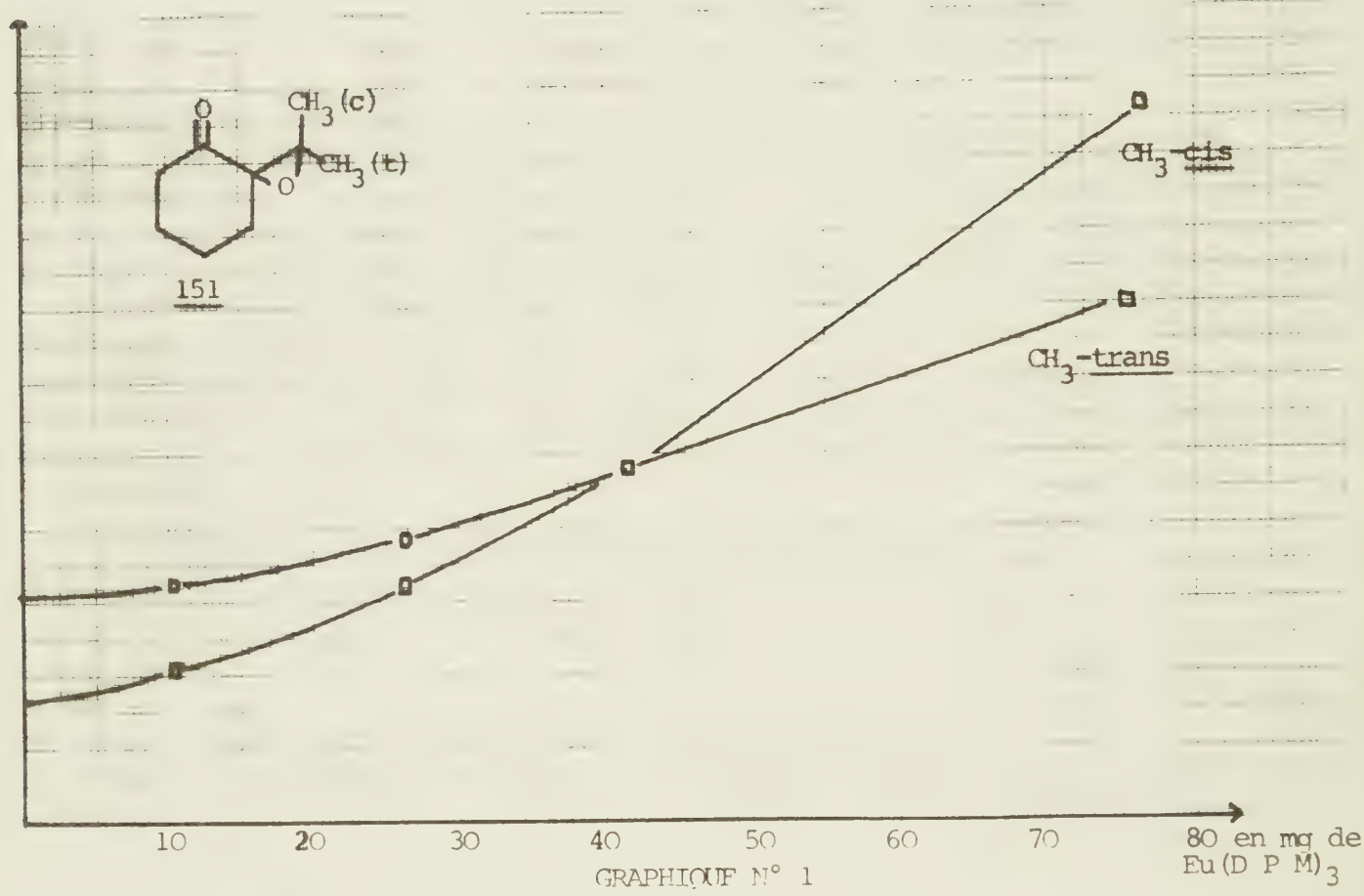
(*) Notons que les énones conjuguées, en particulier, les isopropylidènes cyclanones de départ, donnent des résultats inverses : le méthyle cis résonne à champ plus faible que le trans (88).

---

(118) J. SEYDEN-PENNE, P. ARNAUD, J.L. PIERRE et M. PLAT, Tetrahedron Letters, 1967, 38, 3719.

(119) NUCLEAR MAGNETIC RESONANCE, SHIFT REAGENTS, Edited by Roberts E. SIEVERS, Academic Press, 1973.

(88) Référence déjà citée p. 58.



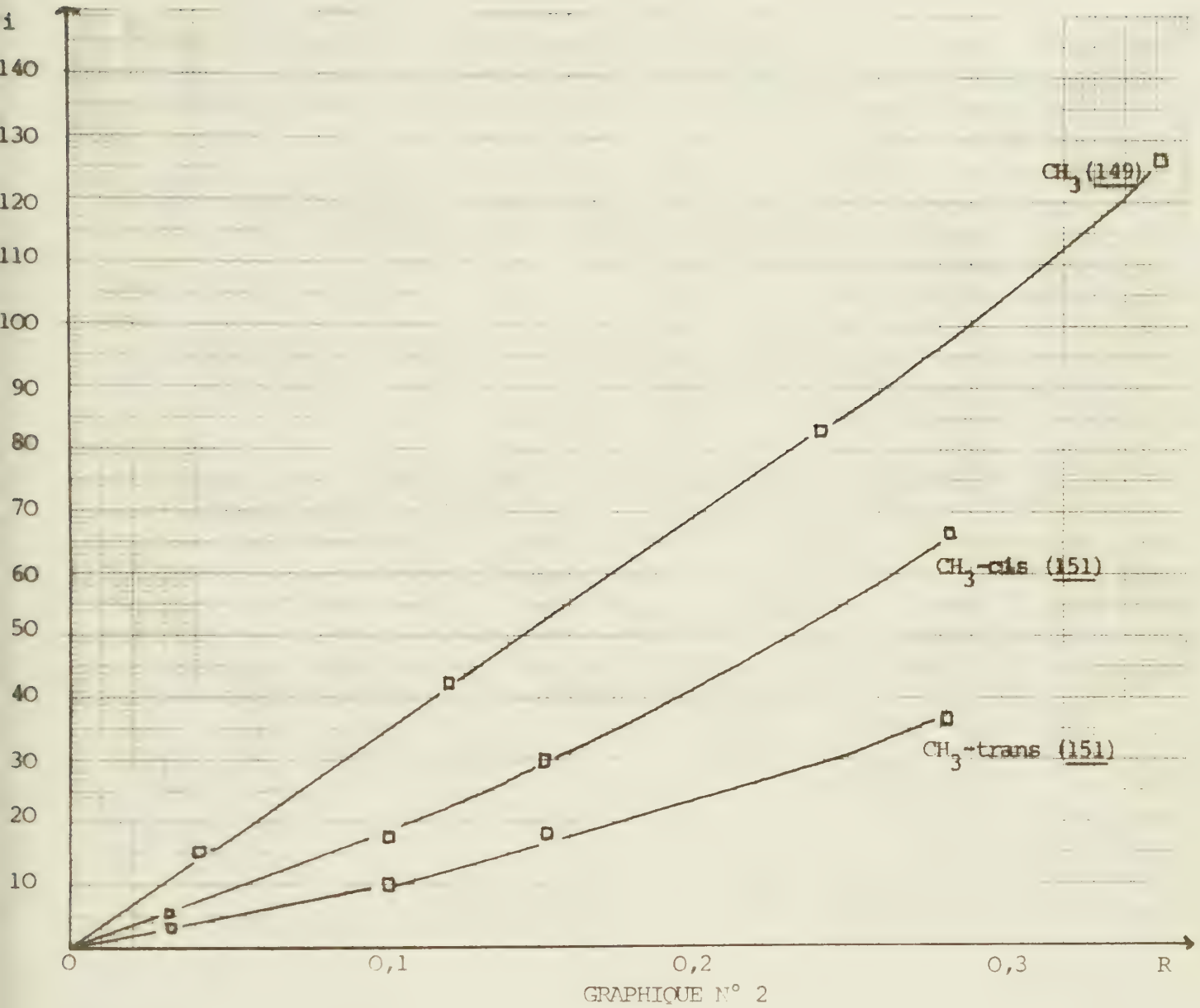
GRAPHIQUE N° 1

Les deux courbes obtenues permettent de connaître l'éloignement relatif des méthyles du centre complexant et de confirmer de façon évidente le déplacement chimique du substituant en cis.

-Les variations des déplacements induits $\Delta\delta_i$ des méthyles de 149 et 151 en fonction du rapport molaire R = (Eu(D P M)$_3$) / (substrat) sont représentées par le graphique n°2.

Une courbe à pente élevée doit correspondre normalement aux protons les plus rapprochés de l'atome d'europium.

Si ceci est vérifié pour la structure 151 (graphique p.77), il est difficile de comparer les effets produits d'un tel complexant sur 2 molécules possédant un encombrement autour du carbonyle différent. Et, le fait que la pente de la courbe obtenue à partir de 149 soit nettement plus grande que celle observée pour un méthylecis ou trans de 151, permet de supposer que 149 subit une complexation plus importante. Ce phénomène ne peut être observé que pour une structure trans possédant un carbonyle peu encombré stériquement.



GRAPHIQUE N° 2

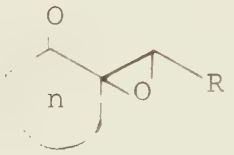
L'examen des spectres de R M N de 146 et 150, l'analogie de structure et le mode de préparation commun avec 145 et 149 permettent d'attribuer, selon toute vraisemblance, la structure également trans pour ces composés.

III - COMPORTEMENT EN MILIEU ACIDE DES SPIRO-EPOXY-CETONES 145 à 152

Les tableaux V et VI résument les résultats obtenus lors du traitement des huit époxy-cétones par H_2SO_4 20 % dans des conditions voisines de celles utilisées au départ des cétols du type Ic exposées au ler chapitre.

Les composés obtenus sont, soit les mêmes, soit des corps très voisins (diones et céto-acides) de ceux déjà obtenus précédemment. Leurs propriétés physiques et spectrales sont uniquement décrites dans la partie expérimentale.

1) Action de H_2SO_4 20 % sur les oxa-spiro-heptanones et octanones mono-substituées du type IIIa



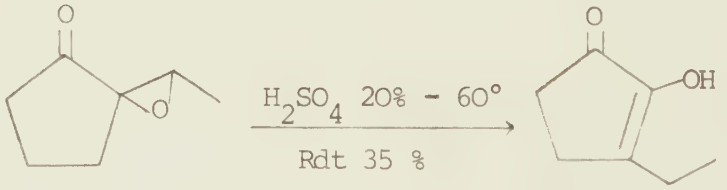
n = 5 et 6

R = CH_3 ou C_2H_5

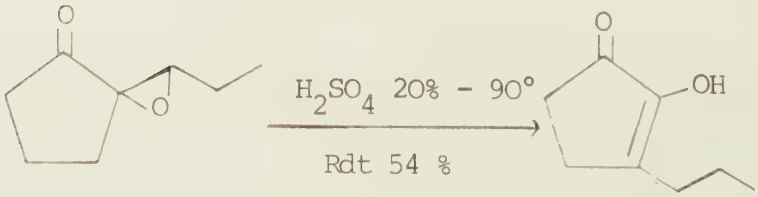
III a

a) - Au départ des méthyl et éthyl-2 oxa-1 spiro [2,4] heptanones-4 145 et 146

Après traitement acide, les seuls composés isolables sont les diones 30 et 153.



145 30



146 153

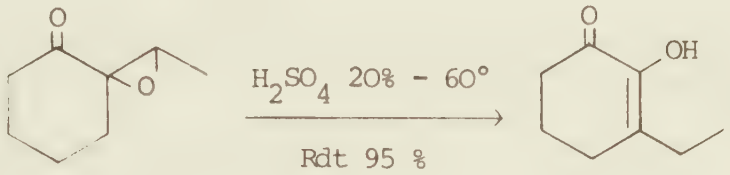
Si le passage à l'éthyl-3 cyclopentanedione 30 par cette voie est médiocre (Rdt 35 %), l'obtention de la propyl-3 cyclopentanedione 153 en 3 h à 90° à partir du dérivé 146 est intéressante : son rendement est convenable (54 %) et cette dione n'avait pas été observée précédemment, au départ du cétol 105 (voir p. 47). 153 a déjà été décrit dans la littérature (120).

---

(120) K. TONARI, I. ICHIMOTO, H. UEDA et S. TATSUMI, Agric. Biol. Chem. Jpn., 1973, 37, 1, 133.

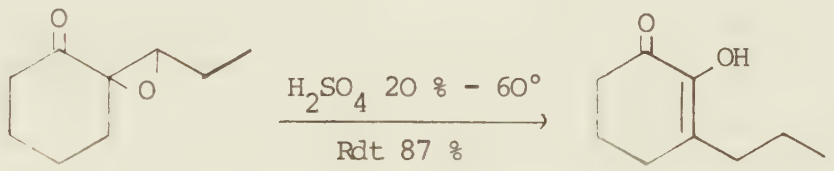
b) - Les réarrangements des méthyl et éthyl-2 oxa-1 spiro [2,5] octanones-4 149 et 150 très faciles à réaliser, sont caractérisés par leur excellent rendement en α dione.

Par traitement de 149, 2 h à 60°, on obtient l'éthyl-3 cyclohexanedione (Rdt 95 %).



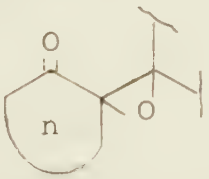
149 121

Dans les mêmes conditions expérimentales, 150 conduit à la propyl-3 cyclohexanedione-1,2 154 avec un rendement de 87 %. 154 non décrite a été citée très récemment dans la littérature (121).



150 154

2) Action de H_2SO_4 20 % sur les oxa-spiro-heptanones et octanones di-substituées du type IIIb



n = 5 et 6

III b

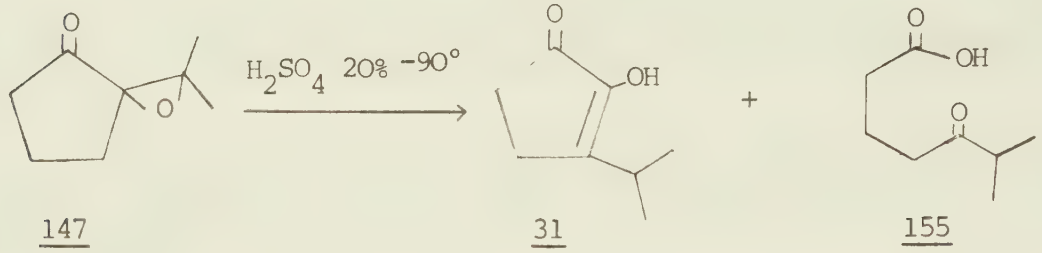
a) Oxa-1 spiro [2,4]heptanones-4 di-substituées

L'analyse par C P V du résidu obtenu après 3 h de réaction à 90° à partir de 147 montre l'existence de 2 composés : l'isopropyl-3

---

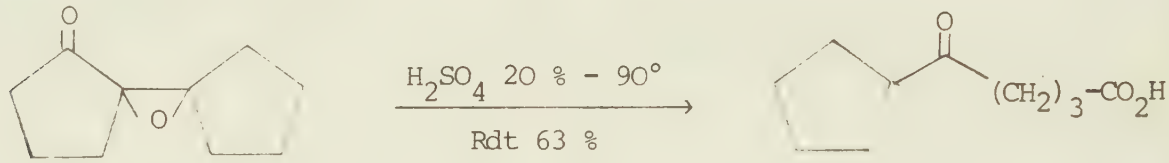
(121) K. SATO, S. INOUE et M. OHASHI, Bull. Chem. Soc. Japan, 1974, 47(10), 2519-2522

cyclopentanedione-1,2 31 attendue (Rdt 35 %) et l'acide méthyl-6 oxo-5 heptanoïque 155 (Rdt 50 %).



147 31 (35 %) + 155 (50 %)

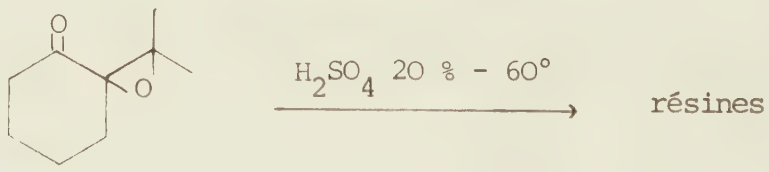
Dans ces mêmes conditions expérimentales, l'époxyde 148 conduit uniquement à l'acide cyclopentyl-5 oxo-5 pentanoïque 156 déjà décrit (106) avec un rendement de 63 %.



148 156

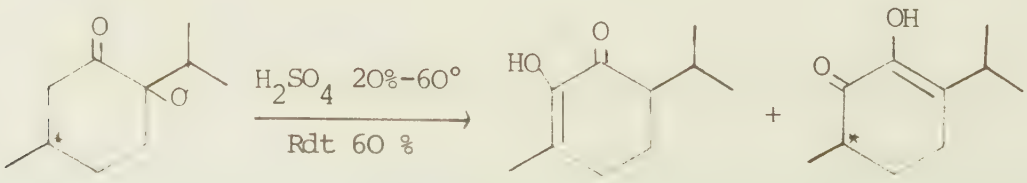
b) Oxa-1 spiro [2,5] octanones-4 di-substituées

Le céto-époxyde 151, synthétisé en vue de l'étude des structures en R M N, est pratiquement résinifié en totalité, après 2 h de réaction à 60°, sans qu'aucun produit défini n'ait pu être isolé.



151

Par contre, l'époxyde de la d-pulégone 152 conduit dans les mêmes conditions et avec un rendement de 60 % à deux composés séparables en C P V : le diosphénol 157 et son isomère le Ψ diosphénol 158.



152 157 3 : 7 158

(106) Référence déjà citée p. 67.

Le diosphénol 157 a été caractérisé par comparaison de ses propriétés physiques et spectrales avec celles d'un échantillon synthétisé de manière univoque au départ de la menthone (122) (F = 82° - Litt. (122) F = 83°).

Le Ψ diosphénol 158 (ou iso-diosphénol), isomère du précédent, reste sous forme liquide. Son spectre I R et son spectre de masse sont voisins de ceux de 157.

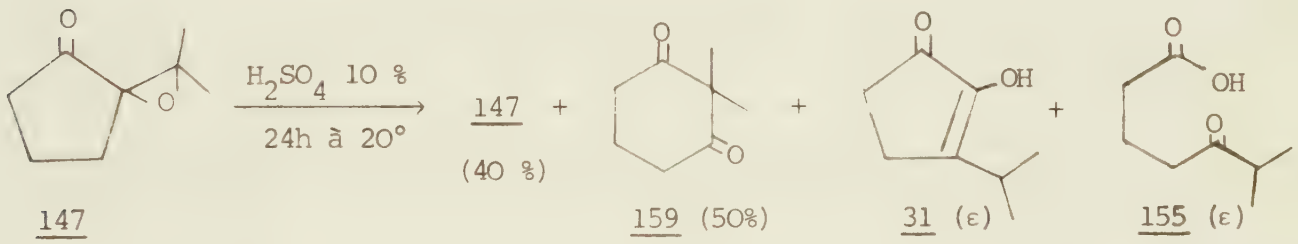
Son spectre de R M N est identique à celui décrit récemment par H. SHIBATA (123).

158 est optiquement actif $[\alpha]_{593}^{20°} = + 42,4°$ ($[\alpha]_{593}^{20°} =$ + 30,8° pour la d-pulégone de départ).

Les deux diosphénols tautomères obtenus sont des produits naturels présents dans l'huile essentielle de Buchu (124).

c) Remarque

- Afin d'éviter la formation du céto-acide 155, nous avons soumis 147 à des conditions plus douces (H_2SO_4 10 % à 20°). Mais, malgré un temps de réaction très long (24 h), le spectre de R M N du produit brut obtenu après extraction indique une transformation très incomplète (40 % du produit de départ et seulement des traces de 31 et 155).



147 — 159 (50%) — 31 (ε) — 155 (ε)

Nous pouvons également noter la présence d'une quantité importante de diméthyl-2,2 cyclohexanedione-1,2 159. Cette dione, non purifiée, a pu toutefois être identifiée par comparaison du spectre de R M N de 159 (obtenu de façon univoque selon (125)), avec celui du mélange obtenu (présence d'un singulet à δ 1,20 ppm caractéristique du gem diméthyle).

---

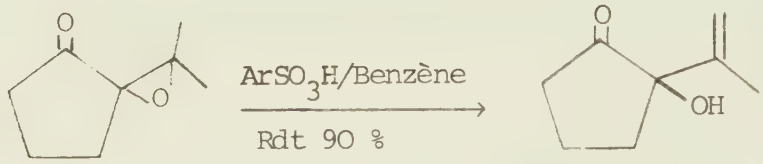
(122) A.K. MACBETH et W.G.P. ROBERTSON, J. Chem. Soc., 1953, 3512.

(123) H. SHIBATA et S. SHIMIZU, Agr. Biol. Chem., 1974, 38, 1741.

(124) A. FLUCK, W. MITCHELL et H. PERRY, J. Sci. Food Agric., 1961, p. 290.

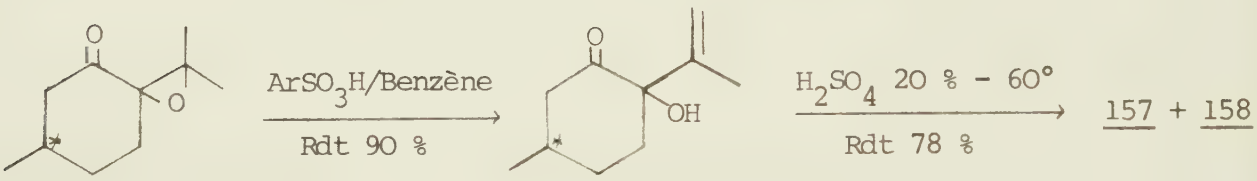
(125) S. SWAMINATHAN, S. RAMACHANDRAN et S.K. SANKARAPPA, Tetrahedron, 1964,

- D'autre part, comme pour 152 (73), 147 conduit par action d'acide para-toluène sulfonique dans le benzène, au cétol 103 avec un rendement de 90 %.



147 103 (I c)

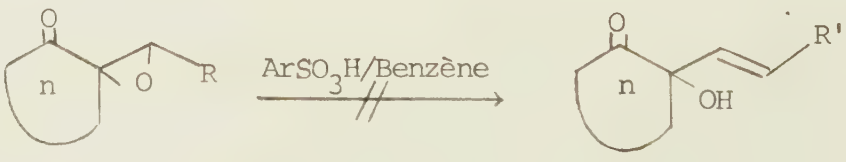
D'ailleurs, nous avons remarqué que le réarrangement de l'époxyde de la pulégone se faisait avec un meilleur rendement lorsqu'on procédait en 2 étapes.



152

Le cétol intermédiaire isolé conduit avec un rendement de 78 % aux diosphénols isomères 157 et 158, présents sensiblement dans les mêmes proportions.

- Par contre, l'action de l'acide para-toluène sulfonique dans le benzène sur un composé du type IIIa ne permet pas le passage au cétol correspondant Ia.



III a I a

(73) Référence déjà citée p. 43.

IV - MECANISME

L'ouverture des époxydes est généralement commandée par l'effet stérique d'une part, et par les effets inducteur et d'hyperconjugaison des substituants d'autre part (126).

- En ce qui concerne les époxydes di-substitués IIIb étudiés, il est probable que leur ouverture conduise à un carbocation $IIIb^+$ tertiaire du type de ceux décrits dans la littérature (voir schéma IV p.70).

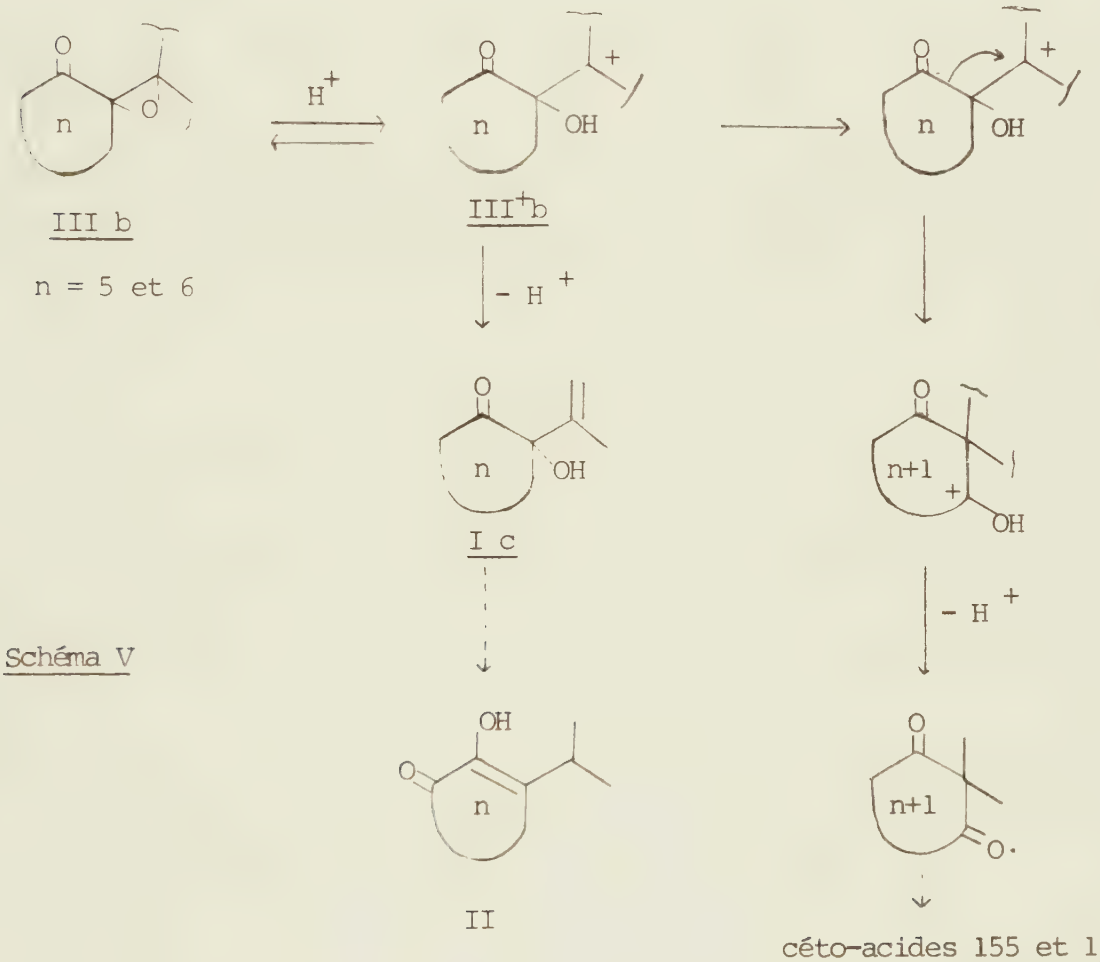


Schéma V

L'intermédiaire $IIIb^+$ permet alors, soit un agrandissement de cycle en β-dione qui s'ouvre in situ en céto-acide 155 et 156, soit le départ d'un proton donnant un cétol favorable au réarrangement déjà étudié (Ic ⟶ II), soit les deux pour l'exemple 147. L'extension de cycle paraît d'ailleurs plus favorable dans le cas des cyclopentanones.

---

(126) R.E. PARKER et N.S. ISAACS, Chem. Rev., 1959, 59, 737.

- Lors de l'isomérisation en α-dione des époxydes spiraniques mono-substitués IIIa, nous n'avons jamais observé de réaction d'agrandissement de cycle. De plus, l'action de TsOH/benzène selon REUSCH (73) ne conduit pas au cétol correspondant (cétol qui, de toute façon, ne se réarrange pas alors qu'une structure IIIa conduit à une α-dione).

Ces deux faits expérimentaux nous permettent de penser que ces composés oxiraniques évoluent différemment en milieu acide aqueux.

On peut supposer que ces époxydes IIIa sont d'abord transformés par énolisation et protonation en un ion oxonium qui évolue ensuite en un cation tertiaire IIIa $^+$ possédant une charge positive en α du carbonyle.

IIIa $^+$ ou l'ion hydroxy-allyle III'a correspondant, peuvent évoluer selon le schéma VI ci-dessous vers l'α-dione :

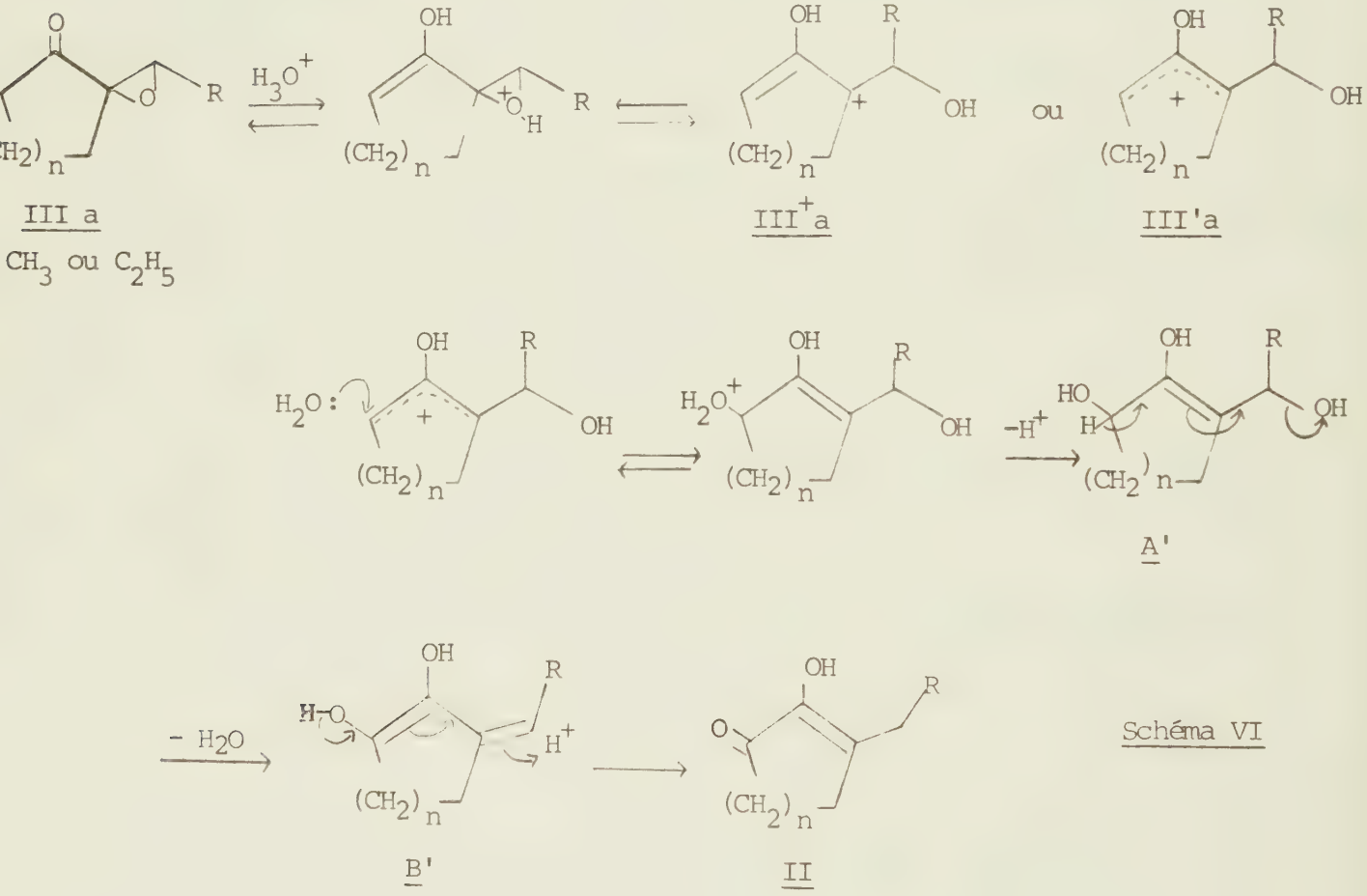


Schéma VI

L'eau, présente dans le milieu réactionnel, conduit aux intermédiaires A' et B', correspondant à A et B rencontrés lors du mécanisme décrit pour le réarrangement des cétols (schéma II p. 60). Mais, dans ces exemples, A' différant de A par la présence d'un hydroxyle à la place de la liaison éthylénique, rend possible le passage aux cyclanediones-1,2 substituées en position 3 par une chaîne aliphatique non ramifiée (par exemple : propyle).

---

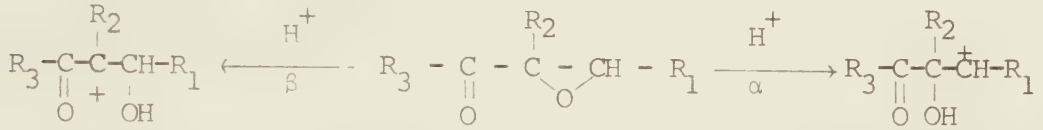
(73) Référence déjà citée p. 43

Ce type d'intermédiaire $III^{+}a$ provenant d'un époxyde est rarement rencontré dans la littérature.

Comme nous l'avons vu dans les généralités de ce chapitre, les seuls exemples d'époxydes spiraniques mono-substitués décrits par HOUSE (110) et ROBINSON (111) possèdent, après ouverture, une charge en β du carbonyle (stabilisée,dans ces exemples, par le voisinage du noyau aromatique).

Le même intermédiaire est observé également lors du traitement en milieu acide des α,β-époxy-cétones cycliques ((127) et, par exemple, ouverture de l'époxyde 25 de la 1ère partie, p. 11).

Toutefois, en série aliphatique, le clivage de tels systèmes époxydiques peut se faire selon 2 chemins possibles suivant la nature des substituants R_1 et R_2.



L'ouverture selon α est la plus souvent observée (128). Toutefois, l'ouverture selon β (129) est réalisable si le carbocation est stabilisé par un substituant aromatique (par exemple : R_2 = phényle).

CONCLUSION

Le traitement en milieu acide aqueux des α β-époxy-cétones spiraniques di-substituées préparées conduit à des résultats assez voisins de ceux décrits dans la littérature. Bien que,dans certains cas, ils s'isomérisent directement en diones (passage 147 ⟶ 31 et 152 ⟶ 157 + 158), le passage par un cétol du type Ic est préférable pour obtenir des structures du type IIc.

Par contre, l'ouverture particulière des époxydes III monosubstitués par un alcoyle et dont le comportement n'avait jamais été étudié en milieu acide aqueux, nous a permis de généraliser notre méthode nouvelle d'obtention d'alcoyl-3 cyclanediones-1,2 en une seule étape à partir de III.

---

(110) Référence déjà citée p. 67.

(111) Référence déjà citée p. 68.

(127) H. HOUSE et R. WASSON, J. amer. chem. Soc., 1957, 79, 1488.

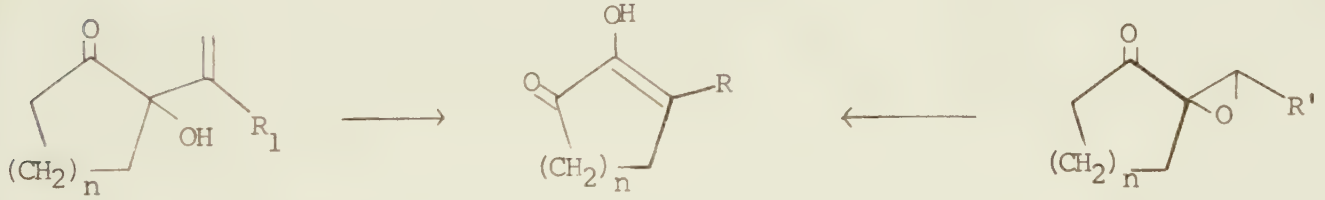
(128) Par exemple : H. HOUSE et Coll., J. amer. chem. Soc., 1954, 76, 1235 ; 1957, 79, 1488 ; 1955, 77, 6525.

(129) H. HOUSE et D. REIF, J. amer. chem. Soc., 1955, 77, 6525 et 1957, 79, 6491.

IIIème CHAPITRE

GENERALITES SUR LES ALCOYL-3 CYCLANEDIONES-1,2 ET CONCLUSION

Certaines dicétones du type II contribuent à donner l'odeur et la saveur à divers produits naturels (café (130) ; tabac (131) ; bois (132) ; lait (133) ; noisette (134)). Si la méthyl-3 cyclopentanedione-1,2 (ou cyclotène) est la plus souvent rencontrée et a fait l'objet de nombreux travaux (135), elle est toujours accompagnée de composés voisins II ($R \neq CH_3$) dont nous avons étudié précédemment une synthèse générale au départ des cétols Ic et des α,β-époxy-cétones IIIa.



Ic

n = 1 et 2

$R \neq CH_3$

II

IIIa

(130) M. GIANTURCO, A. GIAMMARINO et P. FRIEDEL, Nature, 1966, 210, 1358.
M. GIANTURCO, A. GIAMMARINO et R. PICHTER, Tetrahedron, 1963, 19, 2051.

(131) W. FIDDLER, R. DOERR et A. WASSERMAN, J. Agr. Food Chem., 1970, 18, 310.
H. ELMENHORST, Beitz. Tabak Forsch., 1972, 205-9.

(132) Par exemple : V. FILIPIC, J. UNDERWOOD et C. WILLITS, J. Food Sci., 1965 30, 1008.

(133) O. PARKS, C. ALLEN et J. DAIRY, Sci., 1973, 56 (3), 328-30.

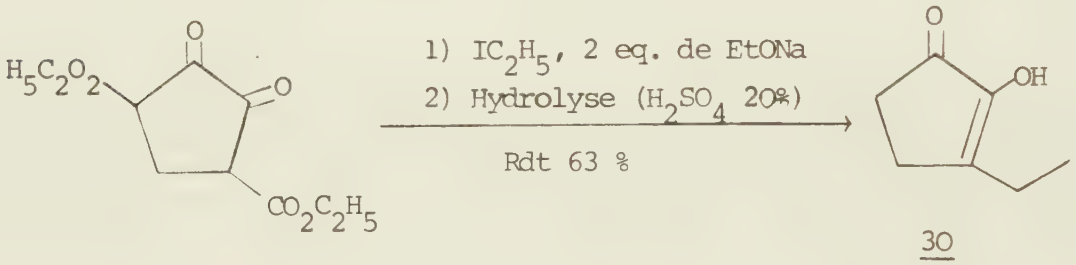
(134) J. KINLIN, R. MURALIDHARA, A. PITTET et A. SANDERSON, J. Agr. Food Chem., 1972, 20 (5), 1021-8.

(135) Revues récentes concernant le cyclotène : K. SATO et S. SUZUKI, Yuki Gosei Kyokai Shi, 1967, 25 (1), 2-9 ; I. YASUYAKI, Koryo, 1972, 102,

Les propriétés organoleptiques intéressantes dues, apparemment, à l'enchaînement des groupements alcoyle - énol - carbonyle de ces composés (136), les rendent utiles dans le domaine des arômes alimentaires (136 à 140). Des tests effectués au départ de II (n = 1 ; R = C_2H_5) montrent que cette dione employée à très faible concentration possède, en intensité et en qualité, un arôme supérieur au cyclotène (137, 138).

Par ailleurs, les alcoyl-3 α-dicétones cycliques permettent diverses synthèses (141 à 143), si bien que d'assez nombreuses voies d'accès à ces composés ont été développées.

Ainsi, pour obtenir II (n = 1 ; R = C_2H_5), M. GIANTURCO et P. FRIEDEL (87) emploient comme intermédiaire de synthèse, un dicétodiester obtenu par condensation de glutarate et de di-éthyl-oxalate. Son alcoylation par l'iodure d'éthyle (en présence de 2 équivalents de base pour éviter partiellement la O.alcoylation) et l'hydrolyse suivie de décarboxylation conduit à 30 (Rdt de la dernière étape 63 %).



30

Par un procédé voisin, K. TONARI et Coll. (120) utilisent la condensation d'autres diesters préalablement substitués.

---

(136) A. PITTET, P. RITTERSBACHER et R. MURALIDHARA, J. Agr. Food Chem., 1970 18 (5), 928-32.

(137) C. STEPHENS, A. TORRES et C. LEIR, Gez. Offen. 2, 005, 160, 1970, C.A., 73 98467 n.

(138) R. STEPHENS et A. TORRES, U.S 3, 628, 970, 1971, C.A., 76 152 329 w.

(139) A. PITTET et E. SEITZ, Ger. Offen., 2, 144, 074, 1972, C.A., 77 86 779 k.

(140) K. SATO, S. INOUE, T. KITAGAWA et T. TAKAHASHI, J. Org. Chem., 1973, 38, 551.

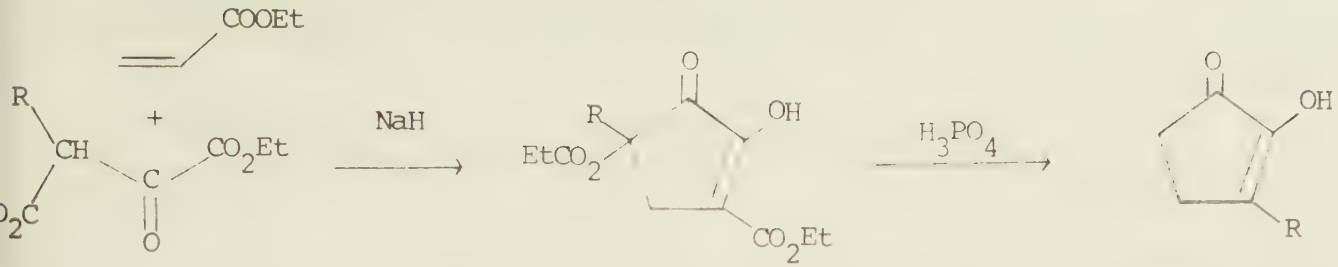
(141) I. FLAMENT, Ph. SONNAY et G. OHLOFF, Hel. Chim. Acta, 1973, 56, 610.

(142) K. BUTLER, U.S 3, 622, 674, 1972, C.A., 76 72115 h.

(143) A. PITTET et E. SEITZ, U.S 3, 687, 692, C.A., 77 138564 h.

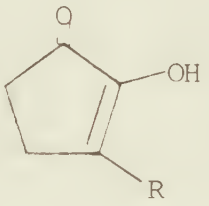
(87) Référence déjà citée p. 56.

(120) Référence déjà citée p. 78.



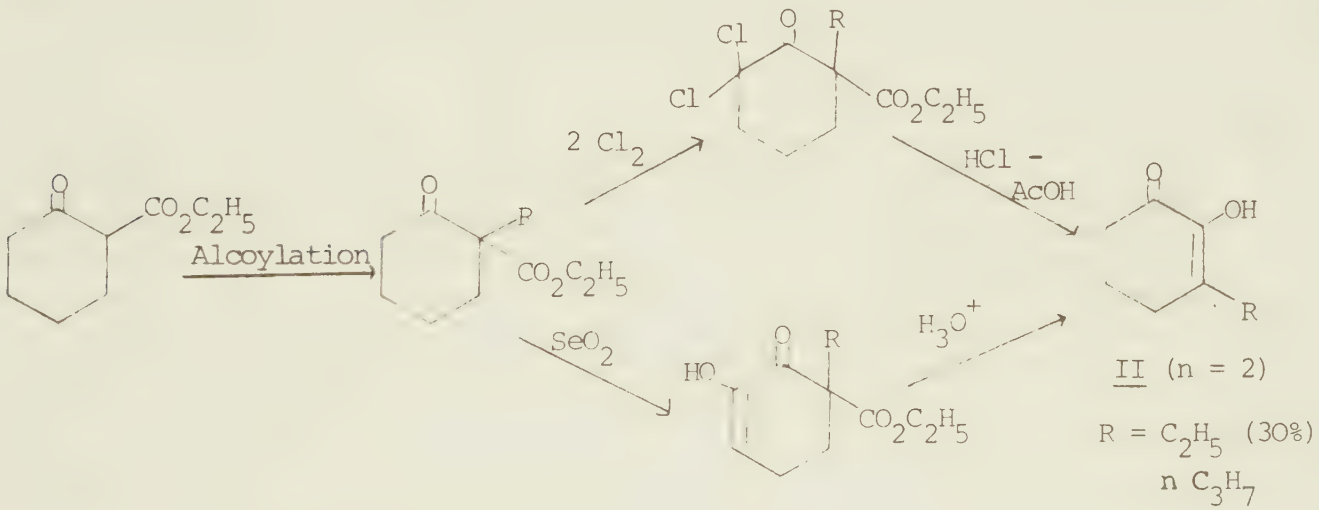
R = éthyle ou propyle

C. STEPHENS, A. TORRES et C. LEIR (30, 137) font appel à l'ester de DIECKMANN comme intermédiaire de synthèse. Ils procèdent selon le schéma réactionnel déjà mentionné p. 12 . Les nombreuses étapes (cyclisation, alcoylation, chloration, hydrolyse et décarboxylation) conduisent aux diones ci-dessou



R = Et (Rdt 65 %), propyle, butyle, sec-butyle, benzyle.

Très récemment, K. SATO et Coll. (121), en reprenant le même procédé de chloration et d'hydrolyse appliqué à la cyclohexanone carboxylate d'éthyle, ainsi que d'autres réactions comme l'oxydation sélénieuse, obtiennent des alcoyl-3 cyclohexanediones-1,2 du type II (n = 2 ; R = Et ou n - Pr).



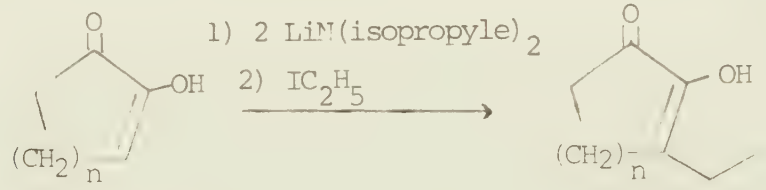
(30) Référence déjà citée p. 12.

(137) Référence déjà citée p. 88.

(121) Référence déjà citée p. 79.

Enfin, une méthode de A. KENDE et R. EILERMAN (144) consiste à effectuer l'alcoylation directe à - 78°C de la cyclopentanedione ou cyclohexanedione (n = 1 et 2) avec 2 équivalents de di-isopropylamidure de lithium comme agent basique.

Par action de l'iodure d'éthyle sur le di-anion intermédiaire, ces auteurs obtiennent le produit de C.alcoylation normal, comme pour l'énolate simple :



n = 1 et 2

n = 1 (Rdt 62 %)

n = 2 (Rdt 56 %)

Conclusion : l'étude du comportement en milieu acide fort de cétols (chapitre I) ou d'α,β-spiro-époxy-cétones (chapitre II) nous a permis, non seulement d'observer des isomérisations nouvelles et d'en étudier le mécanisme, mais aussi de décrire, par deux nouveaux procédés complémentaires, une voie générale d'obtention d'alcoyl-3 ou de di-alcoyl-3,4 cyclanediones-1,2.

Cette voie conduit dans de nombreux cas à des composés nouveaux. Dans tous les exemples traités, la facilité d'accès aux intermédiaires Ic ou IIIa ainsi que les rendements en produits réarrangés rendent cette nouvelle méthode très compétitive comparée à celles de la littérature.

---

(144) A. KENDE et R. EILERMAN, Tetrahedron Letters, 1973, 9, 697-700.

CONCLUSION GENERALE

Le présent travail constitue une contribution dans le domaine de la synthèse des α-dicétones cycliques saturées ou éthyléniques dont les voies d'accès connues à ce jour font apparaître, soit des difficultés expérimentales (choix de réactifs, rendements médiocres), soit un manque de généralité.

Dans la première partie, nous avons fait une étude systématique du comportement en milieu aqueux de nombreux acétates d'énols bromés, ce qui nous a permis d'obtenir de nouvelles α-diones cycliques substituées ou non et de faire une étude de la bromation radicalaire des monoacétates d'énols correspondants. Les conditions expérimentales pour provoquer en une seule étape le déblocage du carbonyle et l'élimination sont suffisamment douces (agitation dans l'eau) pour accéder à de nombreuses cyclène diones fragiles parmi lesquelles la cyclopentène-3 dione-1,2. Au cours de l'étude de la réactivité de cette dernière en milieux neutre et acide, nous avons obtenu des propellanes nouveaux inaccessibles par les autres voies connues.

Le comportement "anormal" d'un α-cétol éthylénique, soumis à un traitement aqueux fortement acide, nous a permis dans la deuxième partie de généraliser une isomérisation d'un type nouveau. Nous avons distingué, suivant la structure des nombreux cétols préparés, 3 genres de réactions : deshydratation, agrandissement de cycle et réarrangement en alcoyl-3 cyclane-diones-1,2. Les nombreux exemples nous ont servi également à proposer un type de mécanisme pour ce réarrangement.

Il a enfin été montré que l'obtention de ces α-diones substituées en position 3 était possible par une isomérisation voisine, faite en milieu acide, au départ d'α,β-spiro-époxy-cétones mono-substituées.

Il ne semble pas que ces réarrangements aient été observés antérieurement à ce travail et l'ensemble des réactions nouvelles étudiées constitue un mode de synthèse assez général pouvant être favorablement utilisé pour obtenir des α-dicétones naturelles.

P A R T I E E X P E R I M E N T A L E

Les spectres infrarouges ont été enregistrés avec un spectrophotomètre PERKIN ELMER, modèle 257 ; les substances à analyser étant sous forme de film liquide entre deux fenêtres de NaCl.

Les spectres ultraviolets ont été enregistrés avec un spectrophotomètre BECKMAN DK 2-A.

Les spectres de R M N ont été enregistrés avec un spectromètre VARIAN A-60. Les déplacements chimiques sont notés en unités δ (ppm) par rapport au singulet du T M S, pris comme référence interne. Les différents solvants sont indiqués pour chaque spectre.

Les spectres de masse ont été enregistrés sur un spectromètre VARIAN MAT 311 sous une tension de 70 eV, utilisé avec une résolution de 1800 (service de spectroscopie de masse du Centre de RENNES).

Les points de fusion ont été mesurés avec un microscope à platine chauffante REICHERT.

Les microanalyses ont été effectuées dans les laboratoires du C S U du MANS et au Service de Microanalyse de CAEN.

Les chromatographies en phase vapeur, analytiques ou préparatives, ont été effectuées avec un appareil VARIAN-AEROGRAPH 90 P (gaz vecteur : hélium), les conditions d'analyse sont indiquées pour chaque séparation.

Les pouvoirs rotatoires $[\alpha]_D^t$ ont été mesurés à l'aide d'un polarimètre de précision ZEISS.

DIBROMO-2,2 DIMETHYL-6,6 CYCLOPENTANONE 12

A partir de l'isopropényl-1 cyclobutanol 10 ((22) p. 8)*, nous avons obtenu 8 g de diméthyl-2,2 cyclopentanone 11. Ces 8 g de 11 (0,071 mole), dissous dans un peu de dioxanne, sont ajoutés peu à peu et à température ambiante à 0,142 mole de dibromure de dioxanne, préparé "in situ" à partir de 23 g de brome et 13,5 g de dioxanne (145). Le dibromure de dioxanne solide se dissout au fur et à mesure de l'addition de la cyclopentanone en déclenchant une réaction très vive avec dégagement de HBr. Après avoir laissé reposer le milieu réactionnel une heure, on le porte à ébullition jusqu'à la fin du dégagement gazeux. Le dioxanne est ensuite éliminé sous vide et le résidu distillé. Eb_{15} = 105°.

On obtient 11 g de dibromo-2,2 diméthyl-6,6 cyclopentanone (Rdt 57 %).

Spectre I R (film) (cm^{-1}) : $\nu_{C=O}$ 1765.

Spectre de R M N (CCl_4) (δ ppm) : 1,23 (singulet fin) (aire 6) (gem-diméthyle) ;
1,98 (triplet) (J = 7 Hz) (aire 2) ($-CH_2-$) ;
2,83 (triplet) (J = 7 Hz) (aire 2) ($-CH_2-$).

DIMETHYL-3,3 CYCLOPENTANEDIONE-1,2 14

On ajoute à température ambiante 11 g (0,04 mole) de dérivé gem-dibromé 12 à 35 g de morpholine (0,4 mole) séchée et distillée. Il apparaît graduellement un précipité de bromure de morpholinium et la température s'élève vers 50°. Elle est maintenue à 40° par chauffage au bain marie durant deux heures. Le milieu réactionnel refroidit est repris à l'éther. Après filtration du bromure de morpholinium insoluble, l'éther est évaporé et le résidu distillé jusqu'à une température d'environ 70° sous 15 mm de Hg. Le résidu ainsi débarrassé de l'excès de morpholine, cristallise.

Ce dérivé gem-dimorpholiné solide est ensuite versé dans de l'acide chlorhydrique 6 N. La température du milieu est maintenue à 50-60° pendant une heure. La phase aqueuse refroidie est extraite à l'éther. Après séchage et évaporation de l'éther, on obtient un résidu qui, distillé (Eb_{15} = 105°) donne 4,8 g de dione diméthylée 14 (Rdt 90 %).

Spectre I R (film) (cm^{-1}) : ν_{OH} 3320 ; $\nu_{C=O}$ 1720 et épaulement à 1700 ;
$\nu_{C=C}$ 1660 et 1635.

* Référence déjà citée à la page indiquée.

---

(145) Chem. Abstr., 1953, 47, 8032 c.

Spectre de R M N (CCl_4) (δ ppm) : 1,1 (singulet fin) (aire 6) (gem-diméthyle) ;
2,3 (doublet) (J = 3 Hz) (aire 2) ($-CH_2-$) ;
6,3 (triplet) (J = 3 Hz) (aire 1) (H) ;
5,8 (massif très arrondi) (OH).

DIMETHYL-3,3 CYCLOHEXANEDIONE-1,2 17

1- Préparation selon le mode opératoire qui s'inspire de celui de W. REUSCH et R. LE MAHIEU ((24) p. 9).

Une solution de 14 g de benzylidène-2 diméthyl-6,6 cyclohexanone (préparé par action de l'aldéhyde benzoïque sur 15 ((26) p. 9) en milieu sodique) dans 280 cm^3 d'acétone est agitée fortement et est maintenue à 0°. On ajoute une solution de 8 g de $KMnO_4$ et 8 g de sulfate de magnésium dans 200 cm^3 d'eau pendant 1 heure. L'agitation à 0° est prolongée encore 1/2 heure. Le mélange réactionnel est filtré et la phase aqueuse est extraite plusieurs fois à l'éther. Cette phase éthérée est lavée à la soude à 20 %. La phase aqueuse obtenue est acidifiée et extraite à l'éther. On combine les extraits d'éther et on lave au bicarbonate à 5 %. Après évaporation de l'éther, on obtient un résidu d'environ 5 g contenant 65 % de diméthyl-3,3 cyclohexanedione-1,2 17 et 35 % de benzaldéhyde.

Le rendement en 17 est de l'ordre de 25 à 30 % (Littérature : 13 %).

2 - Méthode passant par la dibromo-2,2 diméthyl-6,6 cyclohexanone 23.

12 g de 23 préparé selon (146) sont ajoutés à 40 g de morpholine séchée et distillée. La température qui s'élève vers 60° est maintenue à 50° pendant deux heures après l'addition.

Le milieu réactionnel refroidit est repris à l'éther, on filtre le bromure de morpholinium insoluble et l'éther est évaporé. On distille le résidu jusqu'à la température de 70° sous 15 mm de Hg pour enlever l'excès de morpholine. Le résidu solide est ensuite versé dans de l'acide chlorhydrique 6 N et la température est maintenue à 70° pendant 1 heure. La phase aqueuse refroidie est extraite à l'éther. La phase éthérée séchée et distillée, on obtient 4,8 g de diméthyl-3,3 cyclohexanedione (Rdt 70 %).

Spectre I R : identique à celui décrit dans la littérature ((24) p. 9).

Spectre de R M N (CCl_4) (δ ppm) : 1,16 (singulet fin) (aire 6) (gem-diméthyle) ;
centré à 1,85 (multiplet) (aire 2) ($-CH_2-$) ;
centré à 2,25 (massif) (aire 2) ($-CH_2-$) ;
5,91 (triplet) (J = 4,5 Hz) (aire 1) (H) ;
5,7 (massif arrondi) (OH).

DIMETHYL-5,5 CYCLOHEXANEDIONE-1,2 26 et DIMETHYL-4,4 CYCLOHEXANEDIONE-1,2 27

Un mélange de 7,2 g (0,05 mole) époxyde de la diméthyl-2,2 cyclohexène-2 one-1 ((28) p. 11 et (147)) et de 70 cm^3 d'H_2SO_4 20 % est agité fortement à reflux pendant 3 heures. Après refroidissement et saturation, on extrait plusieurs fois la phase aqueuse à l'éther et on sèche la phase éthérée sur $MgSO_4$.

L'examen spectral du résidu obtenu après évaporation de l'éther (6 g, Rdt 85 %) indique la présence de 2 composés.

Spectre I R (film) (cm^{-1}) du mélange : ν_{OH} 3400 ; $\nu_{C=O}$ et $\nu_{C=C}$ bandes complexes et larges centrées à 1660 cm^{-1}.

Spectre de R M N (CCl_4) (δ ppm) : pics caractéristiques de 26 et 27.

26 (65 %) : 1, 09 (singulet fin) (gem-diméthyle) ; 5, 81 (triplet) (H éthylénique)

27 (35 %) : 1,2 (singulet fin) (gem-diméthyle) ; 5, 73 (singulet) (H éthylénique).

DIHYDROXY-2,3 TRIMETHYL-3,5,5 CYCLOHEXANONE 33 et TRIMETHYL-3,5,5 CYCLOHEXANEDIONE-1,2 34

A partir de 18, 7 g d'époxy-2,3 triméthyl-3,5,5 cyclohexanone 32 (préparée selon (27) p. 10), 53 cm^3 d'eau et 1 cm^3 d'H_2SO_4 à 20 %, on obtient avec un rendement de 56 %, un mélange de 33 et de 34 dans lequel 33 est dominant. Ce mélange est ensuite directement traité par Ac_2O comme le suggère F. BORDWELL et K. WELLMAN ((31) p. 13).

ACETOXY-2 CYCLOPENTENE-2 ONE-1 35

45 g (0,46 mole) de cyclopentanedione-1,2 (préparée selon (19) p. 7) Rdt 45 %, Eb_{15} = 88-92°, F = 54° - Littérature : Eb_8 : 78-86°, F = 55-56°) sont dissous dans 450 cm^3 d'Ac_2O. Le mélange est porté à reflux 3 heures. Après élimination de l'excès d'anhydride, on distille l'huile résiduelle. Les 31 g de 35 (Rdt 50 %) ainsi purifiés cristallisent (Eb_{15} = 115-117°, F = 60°).

---

(147) A. SCHULTZ et D. KASHDAN, J. Org. Chem., 1973, 38, 3814.

Analyse $C_7H_8O_3$: Calc. % C 59, 85 H 5, 81
Tr. 60, O 5, 75

Spectre I R (film) (cm^{-1}) : $\nu_{C=O}$ 1770 (bande carbonyle d'ester) ; $\nu_{C=O}$ 1720 ; $\nu_{C=C}$ 1615 - Disparition de la bande hydroxyle.

Spectre de R M N (CCl_4) (δ ppm) : 2,20 (singulet fin) (aire 3) (CH_3-CO) ; centré à 2, 35 (multiplet) (aire 2) ($-CH_2-$) ; centré à 2,6 (multiplet) (aire 2) ($-CH_2-$) ; 7,20 (triplet) (J = 3 Hz) (aire 1) (H éthylénique).

ACETOXY-2 DIMETHYL-5,5 CYCLOPENTENE-2 ONE-1 36

5 g (0,04 mole) de diméthyl-3,3 cyclopentanedione-1,2 14 sont portés à reflux pendant 3 heures avec 40 cm^3 d'anhydride acétique. Par distillation à pression ordinaire, puis sous vide, on obtient 5,52 g d'acétate d'énol (Rdt 83 %), Eb_{15} = 110-112°.

Spectre I R (film) (cm^{-1}) : $\nu_{C=O}$ 1770 (ester) ; $\nu_{C=O}$ 1720 ; $\nu_{C=C}$ 1620.

Spectre de R M N (CCl_4) (δ ppm) : 1,12 (singulet fin) (aire 6) (gem-diméthyle) ; 2,20 (singulet) (aire 3) (CH_3-CO) ; 2,48 (doublet) (J = 3,5 Hz) (aire 2) ($-CH_2-$) ; 7,18 (triplet) (J = 3 Hz) (aire 1) (H éthylénique).

ACETOXY-2 DIMETHYL-6,6 CYCLOHEXENE-2 ONE-1 37

7 g (0,05 mole) de diméthyl-3,3 cyclohexanedione-1,2 17 sont portés à reflux pendant 1 heure dans 15 cm^3 d'anhydride acétique. Par distillation, on obtient 7,2 g d'acétoxy-2 diméthyl-6,6 cyclohexène-2 ($Eb_{0,04}$ = 58°, Rdt 80 %).

Spectre I R (film) (cm^{-1}) : $\nu_{C=O}$ 1750 (ester) ; $\nu_{C=O}$ 1680 ; $\nu_{C=C}$ 1650.

Spectre de R M N (CCl_4) (δ ppm) : 1,15 (singulet) (aire 6) (gem-diméthyle) ; 1,95 (multiplet) (aire 4) (2 $-CH_2-$) ; 2,13 (singulet) (aire 3) (CH_3CO-) ; 2,45 (aire 2) ($-CH_2-$) ; 6,35 (triplet) (J = 4 Hz) (H éthylénique).

ACETOXY-2 DIMETHYL-5,5 CYCLOHEXENE-2 ONE-1 38 et ACETOXY-2 DIMETHYL-4,4 CYCLOHEXENE-2 ONE-1 39

Les 6 g du mélange 26 et 27 sont additionnés à 20 g d'anhydride acétique et le tout est porté à reflux 2 heures. Après évaporation de l'excès d'anhydride et distillation, on obtient 7,1 g de mélange d'acétates d'énols. $Eb_{0,1}$ = 67-70°, Rdt 92 %.

L'analyse du spectre de R M N montre, par comparaison avec les spectres de 38 et 39 déjà décrits par BORDWELL ((31) p. 13), la présence d'un mélange d'environ 65 % de 38 et 35 % de 39.

ACETOXY-2 CYCLOHEPTENE-2 ONE-1 40

7,5 g de cycloheptanedione-1,2 28 (préparée selon (29) Rdt 90 %, Eb_{15} = 100-105° - Littérature Eb_{17} = 107-109°) dans 50 cm^3 d'anhydride acétique sont portés à reflux pendant 4 heures. Par distillation, on obtient 7 g de l'acétoxy-2 cyclopentène-2 one-1. Eb_{14} = 130° (Rdt 85 %).

Spectre I R (film) (cm^{-1}) : $\nu_{C=O}$ 1760 (ester) ; $\nu_{C=O}$ 1680.

Spectre de R M N (CCl_4) (δ ppm) : 1,8 (multiplet) (aire 4) (2 $-CH_2-$) ; 2,10 (singulet) (aire 3) (CH_3CO) ; 2,5 (massif) (aire 4) (2 $-CH_2-$) ; 6,3 (triplet) (J = 7 Hz) (aire 1) (H éthylénique).

ACETOXY-2 ETHYL-3 CYCLOPENTENE-2 ONE-1 42

3 g (0,024 mole) d'éthyl-3 cyclopentanedione 29 (préparée p.121) dans 15 cm^3 d'AcO sont portés à reflux 1 h 30. Par distillation, on obtient 2, 3 g d'acétate d'énol 42 ($Eb_{0,1}$ = 110°, Rdt 57 %).

Spectre I R (film) (cm^{-1}) : $\nu_{C=O}$ 1770 (ester) ; $\nu_{C=O}$ 1715 ; $\nu_{C=C}$ 1650.

Spectre de R M N ($CDCl_3$) (δ ppm) : 1,18 (triplet) (J = 7 Hz) (aire 3) (CH_3) ; 2,23 (singulet) (aire 3) (CH_3-CO) ; centré à 2,5 (multiplet) (aire 6) (3 CH_2).

ACETOXY-2 ISOPROPYL-3 CYCLOPENTENE-2 ONE-1 43

4,5 g de 31 (0,03 mole) (préparé p.121) dans 25 cm^3 d'Ac_2O sont portés à reflux 3 heures. Par distillation, on obtient 3,5 g de 43 ($Eb_{0,5}$ = 105-110°, Rdt 63 %).

43 cristallise au bout de quelques jours. F = 69-71°.

Spectre I R (film) (cm^{-1}) : $\nu_{C=O}$ 1770 (ester) ; $\nu_{C=O}$ 1720 ; $\nu_{C=C}$ 1650.

Spectre de R M N (CCl_4) (δ ppm) : 1,15 (doublet) (J = 7 Hz) (aire 6) (2 CH_3 d'isopropyle) ; 2,18 (singulet) (aire 3) (CH_3CO) ; centré à 2,4 (multiplet) (aire 4) (2 CH_2) ; 2,85 (multiplet) (aire 1) (H tertiaire).

ACETOXY-2 TRIMETHYL-3,5,5 CYCLOHEXENE-2 ONE-1 44

36,5 g du mélange 33 + 34 et 300 cm^3 d'anhydride acétique sont chauffés à reflux 12 heures. Après élimination de l'excès d'anhydride, on distille l'huile résiduelle. $Eb_{0,15}$ = 105°, Rdt 89 %.

Spectre I R (film) (cm^{-1}) : $\nu_{C=O}$ 1760 (ester) ; $\nu_{C=O}$ 1690 ; $\nu_{C=C}$ 1660.

Spectre de R M N (CCl_4) (δ ppm) : 1,04 (singulet) (aire 6) (gem-diméthyle) ; 1,76 (singulet) (aire 3) (CH_3) ; 2,13 (singulet) (aire 3) (CH_3CO) ; centré à 2,23 (massif) (aire 4) (2 CH_2).

ACETOXY-2 BROMO-4 CYCLOPENTENE-2 ONE-1 45

Sous atmosphère inerte, 21 g (0,15 mole) d'acétoxy-2 cyclopentène-2 one-1 35 et 160 cm^3 de CCl_4 anhydre sont chauffés à 60°. A cette température, on ajoute 50 mg de péroxyde de benzoyle et la solution est éclairée par une lampe de 200 W. Le chauffage est augmenté de telle sorte que l'addition par petites portions de 27 g (0,15 mole) de N.B.S. maintienne le mélange à douce ébullition. Après une nuit de repos, la succinimide déposée est filtrée et CCl_4 éliminé. Le résidu orange donne après distillation, 25,5 g de produit annoncé qui cristallise lentement. $Eb_{0,4}$ = 105°, F = 44° (Rdt 80 %).

Spectre I R (film) (cm^{-1}) : identique à l'acétoxy-2 cyclopentène-2 one-1 35.

Spectre de R M N (CCl_4) (δ ppm) : 2,20 (singulet) (aire 3) (CH_3CO) ; multiplet fin entre 2,4 et 3,05 (aire 2) (CH_2) ; 5,2 (massif) (aire 1) (CHBr) ; 7,4 (doublet) (J = 3 Hz) (aire 1) (H éthylénique).

ACETOXY-2 BROMO-4 DIMETHYL-5,5 CYCLOPENTENE-2 ONE-1 46

Sous atmosphère inerte, 2,5 g d'acétoxy-2 diméthyl-5,5 cyclopentène-2 one-1 36 et 40 cm^3 de CCl_4 anhydre sont additionnés de 10 mg de péroxyde de benzoyle. Le mélange est porté à reflux et on ajoute en 1/2 heure, par petites quantités, 2,5 g de N-bromosuccinimide. La solution est éclairée par une lampe de 200 W durant la réaction. On laisse reposer 2 heures, la succinimide déposée est alors filtrée et CCl_4 évaporé sous vide à froid. On obtient, par distillation 2,8 g d'acétoxy-2 bromo-4 diméthyl-5,5 cyclopentène-2 one-1. $Eb_{0,4}$ = 105-110° (Rdt 75 %).

Spectre I R (film) (cm^{-1}) : $\nu_{C=O}$ 1775 (ester) ; $\nu_{C=O}$ 1725 ; $\nu_{C=C}$ 1620.

Spectre de R M N (CCl_4) (δ ppm) : 1,20 (singulet) (aire 3) (CH_3) ; 1,24 (singulet) (aire 3) (CH_3) ; 2,21 (singulet) (aire 3) (CH_3CO) ; 4,9 (doublet) (J = 3 Hz) (aire 1) (CHBr) ; 7,25 (doublet) (J = 3 Hz) (aire 1) (H éthylénique).

ACETOXY-2 BROMO-4 DIMETHYL-6,6 CYCLOHEXENE-2 ONE-1 47

Selon les conditions opératoires précédentes, nous sommes partis de 4 g de 37, 4 g de N.B.S. dans 20 cm^3 de CCl_4 anhydre et nous avons ajouté 0,001 g de péroxyde de benzoyle. Après filtration de la succinimide et évaporation de CCl_4, nous avons obtenu 2,5 g de 47 trop fragile pour être distillé et directement soumis à l'action de l'eau. (Rdt en produit brut = 45%).

Spectre I R (film) (cm^{-1}) : $\nu_{C=O}$ 1750 (ester) ; $\nu_{C=O}$ 1680 ; $\nu_{C=C}$ 1650.

Spectre de R M N (CCl_4) (δ ppm) : 1,14 (singulet) (aire 3) (CH_3) ; 1,16 (singulet) (aire 3) (CH_3) ; 2,15 (singulet) (aire 3) (CH_3) ; 5,1 (multiplet) (aire 1) (CHBr) ; 6,50 (doublet) (J = 2,5 Hz) (aire 1) (H éthylénique).

ACETOXY-2 BROMO-4 DIMETHYL-5,5 CYCLOHEXENE-2 ONE-1 48

A partir des 7 g du mélange 38 (65 %) et 39 (35 %) et de 4,5 g de N.B.S. dans 40 cm^3 de CCl_4 anhydre, l'examen du spectre de R M N du résidu obtenu après réaction montre que seul 38 a été transformé. Les essais de séparation de 48 et de 39 inchangé par distillation dégrade 48.

Spectre I R : identique à celui obtenu à partir du mélange 38 et 39.

Spectre de R M N (CCl_4) (δ ppm) de 48 : pics caractéristiques.

4,78 (doublet) (J = 5 Hz) (CHBr) ;

6,60 (doublet) (J = 5 Hz) (H éthylénique).

ACETOXY-2 BROMO-4 CYCLOHEPTENE-2 ONE-1 49

1 g d'acétoxy-2 cycloheptène-2 one-1 40, 1,2 g de N.B.S. et 5 mg de péroxyde de benzoyle dans 15 cm^3 de CCl_4 anhydre sont portés à reflux. Le mélange est éclairé par une lampe de 200 W. La réaction ne démarre qu'au bout de deux heures. Après refroidissement et filtration de la solution et par distillation sous vide et à froid de CCl_4, on obtient 1,1 g d'acétoxy-2 bromo-4 cycloheptène-2 one-1, peu stable que l'on ne peut purifier par distillation, ni par cristallisation. (Rdt en produit brut 75 %).

Spectre I R (film) (cm^{-1}) : $\nu_{C=O}$ 1750 (ester) ; $\nu_{C=O}$ 1715 ; $\nu_{C=C}$ 1680.

Spectre de R M N (CCl_4) (δ ppm) : centré à 2 (massif complexe) (aire 4) (2 CH_2) ; 2,18 (singulet) (aire 3) (CH_3CO) ; 2,7 (multiplet) (aire 2) (CH_2) ; 5,10 (multiplet) (aire 1) (CHBr) ; 6,30 (doublet) (J = 6,5 Hz) (aire 1) (H éthylénique).

ACETOXY-2 BROMO-4 METHYL-3 CYCLOPENTENE-2 ONE-1 50

L'acétoxy-2 méthyl-3 cyclopentène-2 one-1 41 a été préparé selon ((32) p. 15) à partir de la méthyl-3 cyclopentanedione-1,2 ((30) p. 12). (Eb_{15} = 130-135°, F = 63° - Littérature (32) F = 62-62°5). 4,6 g (0,03 mole) de 41 dissous de 50 cm^3 de CCl_4 anhydre sont portés à reflux. Après addition de 5,4 g de N.B.S. et 10 mg de péroxyde de benzoyle, la réaction évolue comme dans le cas précédent. Après distillation ($Eb_{0,1}$ = 98-104°), le distillat cristallise lentement (F = 47-49°, Rdt 85 %).

Spectre I R (film) (cm^{-1}) : $\nu_{C=O}$ 1775 (ester) ; $\nu_{C=O}$ 1725 ; $\nu_{C=C}$ 1630.

Spectre de R M N (CCl_4) (δ ppm) : 2,05 (singulet) (aire 3) (CH_3) ; 2,25 (singulet) (aire 3) (CH_3CO) ; 3 (multiplet) (aire 2) (CH_2) ; 5,1 (multiplet) (aire H) (CHBr).

ACETOXY-2 BROMO-4 TRIMETHYL-3,5,5 CYCLOHEXENE-2 ONE-1 51

Préparé comme précédemment à partir de 15 g d'acétoxy-2 triméthyl-3,5,5 cyclohexène-2 one-1 44 dans 120 cm^3 de CCl_4 anhydre. On ajoute 10 mg de péroxyde de benzoyle et on porte à reflux. On additionne 12,6 g de N.B.S. en 1 heure. Le mélange refroidi, filtré et CCl_4 évaporé, on obtient avec un rendement de 48 % des cristaux jaunes d'acétate d'énol bromé 51. Ce composé est recristallisé dans un mélange éther/éther de pétrole, F = 95°C.

Spectre I R (KBr) (cm^{-1}) : $\nu_{C=O}$ 1760 (ester) ; $\nu_{C=O}$ 1680 ; $\nu_{C=C}$ 1645.

Spectre de R M N (CCl_4) (δ ppm) : 1,28 (singulet) (aire 6) (gem-diméthyle) ; 1,96 (singulet) (aire 3) (CH_3) ; 2,21 (singulet) (CH_3CO) ; 4,43 (singulet) (aire 1) (CHBr).

ACETOXY-2 BROMO-4 ETHYL-3 CYCLOPENTENE-2 ONE-1 52 et

ACETOXY-2 (BROMO-1 ETHYL)-3 CYCLOPENTENE-2 ONE-1 53

1,7 g de 42 traité par 1,8 g de N.B.S. et 2 mg de péroxyde de benzoyle conduisent après réaction à 1,6 g (Rdt 65 %) d'un mélange 52 (60-65 %) et 53 (35-40 %) sous forme d'huile. (La réaction recommencée plusieurs fois redonne la même proportion).

Le mélange 52 + 53 peut être distillé ($Eb_{0,1}$ = 125-130°) mais ne permet pas de séparer les deux composés.

Spectre I R (film) (cm^{-1}) : inchangé par rapport à 42.

Spectre de R M N (CCl_4) (δ ppm) 52 : pics caractéristiques 1,15 (triplet) (J = 7 Hz) (CH_3) ; 2,25 (singulet) (CH_3CO) ; 5,1 (multiplet) (CHBr).

53 : pics caractéristiques
1,8 (doublet) (J = 7 Hz) (CH_3) ; 2,25 (singulet) (CH_3CO) ; 5,1 (multiplet) (CHBr).

ACETOXY-2 BROMO-4 ISOPROPYL-3 CYCLOPENTENE-2 ONE-1 54 et

ACETOXY-2 (BROMO-2 METHYL-2 ETHYL)-3 CYCLOPENTENE-2 ONE-1 55

3,5 g de 43, 3,5 g de N.B.S. et 2 mg de péroxyde de benzoyle conduisent après réaction à 3,8 g (Rdt 72 %) à un mélange de 54 ($\simeq$ 50 %) et 55 ($\simeq$ 50 %). Ce mélange peut être distillé ($Eb_{0,05}$ = 108-111°) mais pas séparé.

Spectre I R (film) (cm^{-1}) : inchangé par rapport à 43.

Spectre de R M N (CCl_4) (δ ppm) 54 : pics caractéristiques
1,15 (doublet) (J = 7 Hz) (gem-diméthyle) ; 2,20 (singulet) (CH_3CO) ; 5,17 (multiplet) (CHBr).

55 : pics caractéristiques
1,8 (singulet) (gem-diméthyle) ; 2,20 (singulet) (CH_3CO).

ACETOXY-2 BROMO-4 CYCLOHEXENE-2 ONE-1 6

4,5 g d'acétoxy-2 cyclohexène-2 one-1 préparés selon (148) dans 22 cm^3 de CCl_4 anhydre sont portés à reflux. On ajoute 0,05 g de péroxyde de benzoyle et 6 g de N.B.S. en 1/2 heure. Le N.B.S. a complètement réagi au bout de deux heures de reflux seulement. Après refroidissement, filtration de la succinimide et évaporation de CCl_4, on obtient environ 5 g d'un résidu très instable. Sa distillation entraîne un fort dégagement de HBr. L'acétoxy-2 bromo-4 cyclohexène-2 one-1 brut a pu toutefois être identifié par ses spectres de R M N et I R.

Spectre I R (film) (cm^{-1}) : $\nu_{C=O}$ 1755 (ester) ; $\nu_{C=O}$ 1690 ; $\nu_{C=C}$ 1640.

Spectre de R M N (CCl_4) (δ ppm) : 2,20 (singulet) (aire 6) (gem-diméthyle) ; 5,15 (multiplet) (aire 1) (CHBr) ; 6,70 (doublet) (J = 6 Hz) (aire 1) (H éthylénique).

---

(148) K.W. ROSENMUND et G. KOSITZKE, Chem. Ber., 1959, 92, 486.

CYCLOPENTENE-3 DIONE-1,2 57

22 g d'acétoxy-2 bromo-4 cyclopentène-2 one-1 45 (0,1 mole) et 200 cm^3 d'eau sont agités énergiquement pendant 5 heures à température ambiante. La solution devenue homogène est saturée au $(NH_4)_2SO_4$ et extraite 20 fois au $CHCl_3$. Après séchage, le chloroforme est évaporé sous vide sans chauffer et le résidu est repris à l'éther. On ajoute quelques cristaux d'hydroquinone et par refroidissement à - 40° des cristaux jaunes apparaissent. Après filtration, séchage et recristallisation, on obtient 4 g de cyclopentène-3 dione-1,2 (Rdt 40 % en produit recristallisé), (F = 85°, Littérature ((41) p. 24) : 87-92°).

Analyse $C_5H_4O_2$ Calc. % C 62, 60 H 4,16
Tr. 62, 25 4,10

Spectre I R (KBr) (cm^{-1}) : $\nu_{C=O}$ 1755 ; $\nu_{C=O}$ 1715 (conjugué) ; $\nu_{C=C}$ 1565.

Spectre U V (MeOH) : λ_{max} = 245 nm (log ε 3,75) avec un épaulement à 300 nm à forte concentration.

Spectre de R M N ($CDCl_3$) (δ ppm) : 3,10 (triplet) (aire 2) ($-CH_2-$) ; 6,90 (sextuplet) (aire 1) (H_3) ($J_{3,4}$ = 7,5 cps) et ($J_{3,5}$ = 3 cps) ; 8,15 (sextuplet) (aire 1) (H_4) ($J_{4,5}$ = 3 cps).

DIMETHYL-5,5 CYCLOPENTENE-3 DIONE-1,2 58

1 g d'acétoxy-2 bromo-4 diméthyl-5,5 cyclopentène-2 one-1 46 sont agités avec 10 cm^3 d'eau à 60-65°. Au bout de 4 heures d'agitation, la solution est devenue homogène. Elle est saturée par $(NH_4)_2SO_4$ et extraite 4 fois au chloroforme. Après séchage de la phase organique et distillation du chloroforme, on obtient un résidu de 0,4 g qui cristallise à froid mais qui, à température ambiante, redevient pâteux. Le composé est alors repris par un peu d'éther et purifié par C P V (colonne SE 30 de 1,50 m à 125° - débit d'hydrogène important). On obtient alors la diméthyl-5,5 cyclopentène-3 dione-1,2 sous forme d'un produit cristallisé jaune pâle dont le point de fusion est de 49°. (Rdt 80 %).

Analyse $C_7H_8O_2$ Calc. % C 67,42 H 6,45
Tr. 67,57 6,29

Spectre I R (KBr) (cm^{-1}) : $\nu_{C=O}$ 1770 ; $\nu_{C=O}$ 1720 ; $\nu_{C=C}$ 1570.

Spectre U V (MeOH) : λ_{max} = 246 nm (ε = 6097) et 270 nm (5478).

Spectre de R M N ($CDCl_3$) (δ ppm) : 1,3 (singulet) (aire 6) (gem-diméthyle) ; 6,68 (doublet) (aire 1) (H_3) (J = 7 cps) ; 7,84 (doublet) (aire 1) (H_4) (J = 7 cps) ; ces 2 doublets sont symétriques

METHYL-3 CYCLOPENTENE-3 DIONE-1,2 59

2,4 g d'acétoxy-2 bromo-4 méthyl-3 cyclopentène-2 one-1 50 sont agités dans l'eau deux heures à 40°. La solution devenue alors homogène est saturée et extraite au chloroforme. On obtient alors un résidu qui repris à l'éther cristallise. Le produit cristallisé (0,7 g, Rdt 65 %) fond à 86°. (Littérature (35) p. 19 = 85°).

Spectre I R (Nujol) (cm^{-1}) : $\nu_{C=O}$ 1770 ; $\nu_{C=O}$ 1715 ; $\nu_{C=C}$ 1600.

Spectre de R M N ($CDCl_3$) (δ ppm) : 2,0 (multiplet très fin) (aire 3) (CH_3) ; 3,0 (multiplet très fin) (aire 2) (CH_2) ; 7,75 (multiplet très fin) (aire 1) (H éthylénique).

TRIMETHYL-3,5,5 CYCLOHEXENE-3 DIONE-1,2 60

9 g d'acétoxy-2 bromo-4 triméthyl-3,5,5 cyclohexène-2 one-1 51 dans 170 cm^3 d'eau et 15 cm^3 d'acétone sont chauffés à 90°C pendant 2 heures. Après extraction à l'éther de la phase aqueuse saturée et évaporation de l'éther, la dione 64 cristallise. On la purifie par sublimation. On obtient 9 g de dione sous forme énol (1'hydroxy-2 triméthyl-4,4,5 cyclohexadiène-1,5 one-1) en aiguille incolores, F = 57°C (Rdt 94 %).

Analyse	$C_9H_{12}O_2$	Calc. %	C 71,05	H 7,95
		Tr.	70,77	8,03

Spectre I R (KBr) (cm^{-1}) : $\nu_{C=O}$ 1645 ; $\nu_{C=C}$ 1630 ; ν_{OH} 3395.

Spectre U V (MeOH) : λ_{max} = 245 nm (ε = 9063) et λ = 290 nm (ε = 3945).

Spectre de R M N (CCl_4) (δ ppm) : 1,24 (singulet) (aire 6) (gem-diméthyle) ; 1,90 (doublet) (aire 3) (CH_3) ; 5,64 (doublet) (aire 1) (H éthylénique) ; 5,93 (multiplet) (aire 1) (H éthylénique) ; 6,30 (singulet arrondi) (aire 1) (OH).

ETHYL-3 CYCLOPENTENE-3 DIONE-1,2 61

Les 1,6 g du mélange brut 52 et 53 sont agités dans 15 cm^3 d'eau à 80° pendant 3 heures. Il reste toujours, même en prolongeant le temps de réaction, un résidu rouge visqueux, non solubilisé. Après extraction, de la phase aqueuse uniquement, au chloroforme on recueille 0,3 g d'une huile jaune constituée, d'après le spectre de R M N, pratiquement uniquement de 61.

61, purifié par C P V (SE 30, 1,50 m, 160°) reste sous forme liquide (Rdt 30 %).

Spectre I R (film) (cm^{-1}) : $\nu_{C=O}$ 1765 ; $\nu_{C=O}$ 1715 ; $\nu_{C=C}$ 1610.

Spectre de R M N ($CDCl_3$) (δ ppm) : 1,2 (triplet) (J = 7 Hz) (aire 3) (CH_3) ; 2,5 (multiplet) (aire 2) (CH_2 de l'éthyle) ; 3,05 (quadruplet) (J = 2,5 Hz) (aire 2) (CH_2 du cycle) ; 7,70 (multiplet très fin) (aire 1) (H éthylénique).

ISOPROPYL-3 CYCLOPENTANEDIONE-1,2 62

Comme précédemment, les 3,8 g du mélange 54 et 55 sont agités dans 30 cm^3 d'eau à 80° pendant 3 heures. La phase organique ne se solubilise pas entièrement. La phase aqueuse conduit, après extraction, à 0,8 g d'une huile constituée pratiquement que de 62 (Rdt 40 %).

62 purifié par C P V (mêmes conditions que pour 61) reste sous forme liquide.

Analyse : La spectrographie de masse haute résolution donne un pic moléculaire M^+ à 138,0682 (mesure relative par rapport au pic 130,9920 (PFK) utilisé comme référence), ce qui correspond à la formule brute $C_8H_{10}O_2$ (138, 06807).

Pics principaux ($\rangle$ 25 %) = 110, 95, 67.

Spectre I R (film) (cm^{-1}) : $\nu_{C=O}$ 1765 ; $\nu_{C=O}$ 1715 ; $\nu_{C=C}$ 1610.

Spectre de R M N ($CDCl_3$) (δ ppm) : 1,18 (doublet) (J = 7 cps) (aire 6) (diméthyle de l'isopropyle) ; 3 (multiplet) (aire 2) (CH_2) ; 7,60 (multiplet fin) (aire 1) (H éthylénique).

BROMO-4 CYCLOPENTENE-3 DIONE-1,2 56

Sous atmosphère inerte, on porte à reflux dans un tricol de 500 cm^3, 18 g (0,125 mole) d'acétoxy-2 cyclopentène-2 one-1 51 dans 250 cm^3 de CCl_4 anhydre. On ajoute 50 mg de péroxyde de benzoyle et par petites portions en 1 h 30, 33 g (0,175 mole) de N.B.S.

La solution est refroidie dans la glace 5 à 6 heures et la succinimide déposée est filtrée. Le CCl_4 est évaporé sous vide et le résidu est repris au benzène. La phase benzénique est filtrée à nouveau et le benzène évaporé. Par distillation sous vide du résidu, on obtient dans une première fraction, un produit jaune vif cristallisé avec dégagement gazeux important. $Eb_{0,4}$ = 60-75°. Dans une deuxième fraction, on retrouve un liquide visqueux comprenant essentiellement l'acétoxy-2 bromo-4 cyclopentène-3 one-1 45. $Eb_{0,4}$ = 100-110°.

56 est recristallisé dans le benzène et on obtient 3 g de bromo-4 cyclopentène-3 dione-1,2 fondant à 125-128°. 56 peut aussi être purifié par sublimation à 60° sous 0,1 m de Hg.

Analyse $C_5H_3O_2Br$ Calc. % C 34,28 H 1,71
Tr. 34,51

Spectre I R (Nujol) (cm^{-1}) : $\nu_{C=O}$ 1760 ; $\nu_{C=O}$ 1700 ; $\nu_{C=C}$ 1560.

Spectre de R M N ($CDCl_3$) (δ ppm) : 3,41 (doublet) (J = 2 Hz) (aire 2) (CH_2) ;
7,20 (multiplet) (aire 1) (H éthylénique).

BROMO-2 OXA-11 TETRACYCLO $\left[5.2.1.1^{5,8}\ O^{2,6}\right]$ UNDECANE 73

1,5 g (0,01 mole) d'endo-dicyclopenténone 71 préparés selon ((45) p. 26) et 0,9 g d'acétate de sodium dans 50 cm^3 de méthanol anhydre sont refroidis à - 65°. 1,6 g de brome sont ajoutés en maintenant la température constante. Cette température est maintenue jusqu'à décoloration complète de la solution (1 heure environ). Le mélange, après être revenu à température, est repris à l'eau et extrait à l'éther. Après séchage, filtration et évaporation de l'éther, le résidu est analysé en C P V (SE 30, 1,50 m, 180°, débit 15"). Nous remarquons la présence du seul composé 73.

Analyse : La spectrographie de masse haute résolution donne un pic moléculaire M^+ à 228, 0150 (mesure relative par rapport au pic 230, 985645 (PFK) utilisé comme référence), ce qui correspond à la formule brute $C_{10}H_{13}OBr$ (228, 015025).

Pics principaux (> 25 %) = 149, 131, 120, 92, 79, 67 (pic de base), 66.

Spectre I R (film) (cm^{-1}) : absence de bande carbonyle et éthylénique. Bande très intense à 1040 cm^{-1}.

Spectre de R M N (CCl_4) (δ ppm) : 1,8 (multiplet) (aire 4) (2 CH_2) ; 2,3 (aire 2) (1 CH_2) ; 2,8 (aire 4) (4 H tertiaires) ; 3,88 (doublet) (J = 2,5 Hz) (aire 1) (CHBr) ; 4,35 (multiplet) (aire 2) (2 -CH-O-).

EPOXYDE DE LA DICYCLOPENTADIENONE 76

L'endo-dicyclopentadiénone-1 70 de départ a été obtenu selon ((43) et (44) p. 26).

A 7,3 g (0,05 mole) de 70, 15 cm^3 d'H_2O_2 110 volumes et 50 cm^3 de méthanol, on ajoute 4,7 cm^3 de soude 6 N en $1\frac{1}{2}$ heure environ. La température doit être maintenue entre 15 et 20°C. L'addition terminée, on agite encore pendant 3 heures. On verse alors le mélange dans 150 cm^3 d'eau, on extrait à l'éther et on sèche la phase éthérée. Par évaporation du solvant et distillation, nous isolons 6,5 g d'époxyde 76. $Eb_{0,1}$ = 82-85° (Rdt 81 %).

Spectre I R (film) (cm^{-1}) : $\nu_{C=O}$ 1745 ; $\nu_{C=C}$ 1600.

Spectre de R M N (CCl_4) (δ ppm) : 1,55 (multiplet) (aire 2) (CH_2) ; 2,78 (massif) (aire 1) (CH) ; 3,15 (multiplet) (aire 4) (4 H tertiaires) ; 3,55 (triplet) (aire 1) (CH) ; 6,05 (multiplet) (aire 2) (2 H éthyléniques).

2 N-MORPHOLINO-4 ENDO-TRICYCLO $[5.2.1.0^{2,6}]$ DECADIENE-5,8 ONE-3 77

Une solution de 5 g (0,032 mole) d'époxyde 76, 10 g de morpholine, 30 cm^3 de propanol et 9 cm^3 d'eau est portée à reflux 18 heures. Après refroidissement, le solvant et l'excès de morpholine sont évaporés sous vide et le résidu placé dans 100 cm^3 d'eau saturée. Après extraction à l'éther, séchage de la phase organique ($MgSO_4$) et évaporation du solvant, on obtient 4,3 g d'un composé qui cristallise lentement. (Rdt 53 %) F = 116°.

Spectre I R (Nujol) (cm^{-1}) : $\nu_{C=O}$ 1695 ; $\nu_{C=C}$ 1610.

Spectre de R M N ($CDCl_3$) (δ ppm) : 1,60 (multiplet) (aire 2) (CH_2) ; massif centré à 3,0 (aire 8) (4 CH et 2 CH_2 (de la morpholine)) ; 3,70 (triplet) (aire 4) (2 CH_2-N) ; 5,85 (multiplet) (aire 2) (2 H éthyléniques) ; 6,10 (doublet) (aire 1) (proton éthylénique du cyclopenténone).

ENDO-TRICYCLO $[5.2.1.0^{2,6}]$ DECENE-8 DIONE-3,4 78

Un mélange de 2,5 g du dérivé morpholiné 77 (0,01 mole) et de 15 cm^3 d'HCl 10 % est agité fortement pendant 5 heures. Après extraction à l'éther, la phase éthérée est extraite 4 fois par une solution de potasse 5 %. On acidifie la phase basique et on réextrait à l'éther. Après séchage et évaporation de l'éther, le produit brut repris par un mélange éther-éther de pétrole (8 : 2) cristallise. On obtient ainsi 1,13 g de 78 cristallisé (Rdt 67 %), F = 126°.

Analyse : La spectrographie de masse, haute résolution, donne un pic moléculaire M^+ à 162, 0681 (mesure relative par rapport au pic 162, 9904132 (PFK) utilisé comme référence), ce qui correspond à la formule brute $C_{10}H_{10}O_2$ (162, 068075).

Pics principaux (> 20 %) = 144, 134, 96, 77, 68, 67, 66 (pic de base).

Spectre I R (Nujol) (cm^{-1}) : $\nu_{C=O}$ 1680 ; $\nu_{C=C}$ 1620 ; $\nu_{C=C}$ 1605 ; ν_{OH} complexe avec un maximum à 3160 et 2700.

Spectre de R M N (CCl_4) (δ ppm) : 1,80 (multiplet) (aire 2) (CH_2) ; 2,90 (multiplet) (aire 2) (2 H tertiaires) ; 3,20 (multiplet) (aire 2) (2 H tertiaires) ; 5,83 (multiplet) (aire 2) (2 H éthyléniques) ; 6,35 (doublet) (J = 3 Hz) (aire 1) (H éthylénique de l'énol) ; 6,15 (massif arrondi) (OH).

3 H-TETRAHYDRO-3a,4,7,7a INDANEDIONE-1,2 79'

200 mg de cyclopentène-3 dione-1,2 57, 4 cm^3 de butadiène et 5 mg d'hydroquinone, placés dans une ampoule scellée en pyrex, sont chauffés dans un bain d'huile à 100° pendant 18 heures. Il apparaît un produit blanc cristallisé. Après réaction et refroidissement, le butadiène qui n'a pas réagit est distillé et le mélange polymère-79' est repris à l'éther. Après séchage, filtration et évaporation de l'éther, on obtient environ 100 mg de cristaux blancs, F = 120-122°.

Spectre I R (Nujol) (cm^{-1}) : $\nu_{C=O}$ 1700 ; $\nu_{C=C}$ 1650 (bandes larges) ; ν_{OH} 3320.

Spectre de R M N ($CDCl_3$) (δ ppm) : massif entre 1,7 et 3,3 (aire 7) (3 CH_2 et 1 H tertiaire) ; 5,74 (multiplet) (aire 2) (2 H éthyléniques).

TETRAOXA-2,5,7,10 [4.4.3] PROPELLENE-11 89 (ou TETRAOXA-2,5,7,10 TRICYCLO [4.4.3.$O^{1,6}$] TRIDECENE-11) et DIOXA-1,4 SPIRO [4.4] NONENE-7 ONE-6 88

A 480 mg (0,005 mole) de cyclopentène-3 dione-1,2 dans 20 cm^3 de benzène sec, on ajoute 620 mg (0,01 mole) d'éthylène glycol et 15 mg d'acide paratoluène sulfonique. Le mélange est agité fortement et porté à reflux 3 heures. Après refroidissement, on ajoute 1 g de $NaHCO_3$ et du Na_2SO_4. La solution est filtrée et le benzène évaporé. On obtient un résidu d'environ 500 mg contenant environ 65 % de 89 et 35 % de 88 (les pourcentages sont déterminés par C P V et lecture du spectre de R M N).

89 et 88 sont séparés par C P V (colonne SE 30, 1,50 m, 150°). 89 cristallise (F = 62-63°).

TETRAOXA-2,5,7,10 [4.4.3] PROPELLENE-11 89

Analyse $C_9H_{12}O_4$ Calc. % C 58,68 H 6,56
Tr. 58,42 6,48

Spectre I R (film) (cm^{-1}) : Absence de carbonyle et bandes intenses dans la région de 1500 ; $\nu_{C=C}$ 1620.

Spectre de R M N (CCl_4) (δ ppm) : 2,4 (triplet) (J = 2,5 cps) (aire 2) (CH_2) ; centré à 3,7 (multiplet complexe et large de 60 cps) (aire 8) (4 CH_2) ; 5,55 (sextuplet) (J = 1,5 cps et J = 7 cps) (aire 1) (1 H éthylénique) ; 6,1 (sextuplet) (J = 2,5 cps et J = 7,5 cps) (aire 1) (1 H éthylénique).

DIOXA-1,4 SPIRO [4.4] NONENE-7 ONE-6 88

Spectre I R (film) (cm^{-1}) : $\nu_{C=O}$ 1725 ; $\nu_{C=C}$ 1590 ; ν_{C-O} 1040.

Spectre U V (MeOH) : λ_{max} = 218 et λ = 358 nm.

Spectre de R M N (CCl_4) (δ ppm) : 2,75 (triplet) (J = 3 cps) (aire 2) (CH_2) ; 4,05 et 4,25 (2 multiplet symétriques) (aire 4) (2 CH_2) ; 6,05 (sextuplet) (J = 2 cps et J = 6,5 cps) (aire 1) (H éthylénique) ; 7,5 (sextuplet) (J = 2 cps et J = 6,5 cps) (aire 1) (H éthylénique).

TETRAOXA-2,5,7,10 [4.4.3] PROPELLANE 85 (ou TETRAOXA-2,5,7,10 TRICYCLO-[4.4.3.$o^{1,6}$] TRIDECANE)

130 mg de 89 dans 20 cm^3 d'éther sont hydrogénés à pression atmosphérique et à température ambiante en présence de 15 mg de PtO_2 comme catalyseur. Au bout de 6 heures, la solution est filtrée et l'éther évaporé. Le résidu cristallise sous forme de cristaux blancs, F = 46-48°.

Analyse $C_9H_{14}O_4$	Calc. %	C 58,05	H 7,57
	Tr.	58,21	7,40

Spectre I R (film) (cm^{-1}) : 2960, 2890, 1460 (large), 1330, 1260, 1150, 1130, 1110, 1100, 1070, 1050, 1020, 970, 930.

Spectre de R M N ($CDCl_3$) (δ ppm) : 1,8 (multiplet) (aire 6) (3 CH_2) ; 3,75 (multiplet large de 50 cps) (aire 8) (4 CH_2).

TETRAOXA-1,4,7,10 DI-SPIRO [4.0.4.3] TRIDECANE 86

Une solution de 4,6 g (0,047 mole) de cyclopentanedione-1,2 et 5,83 g (0,094 mole) d'éthylène glycol dans 60 cm^3 de benzène sec est portée à reflux 1 heure avec 150 mg d'acide para-toluène sulfonique. 1,5 cm^3 d'eau environ sont recueillis à l'aide d'un Dean-Stark. Après refroidissement, le mélange est lavé avec une solution saturée de $NaHCO_3$ puis à l'eau saturée de NaCl. Après séchage, le résidu est distillé (Eb_{15} = 85-95°). On obtient 2,8 g de tétraoxa-1,4,7,10 di-spiro [4.0.4.3] tridécane 86 comportant environ 10 % de monobloqué 87 (dioxa-1,4 spiro 4.4 nonanone-6).

86 est purifié par C P V (colonne SE 30, 1,50 m, 140°).

Spectre I R (film) (cm^{-1}) : 2965, 1900, 1470 et 1440, 1330, 1220, 1175, 1090, 1050, 1020, 970, 950 et 890.

Spectre de R M N (CCl_4) (δ ppm) : 1,7 (pic fin) (aire 6) (3 CH_2) ; 3,92 (pic large de 16 cps à la base) (aire 8) (4 CH_2).

87, très instable a été identifié en R M N (2 multiplets symétriques à 4 et 4,1 ; absence d'hydrogènes éthyléniques) et en I R (absence de double liaison et un carbonyle à 1740 cm^{-1}) mais n'a pas pu être purifié.

L'hydrogénation de 88 n'a pas conduit à 87.

DIETHOXY-2,4 CYCLOPENTENE-2 ONE-1 90

1 g de cyclopentène-3 dione-1,2 57 sont dissous dans 50 cm^3 d'alcool absolu et additionnés de 1,8 g de formiate d'éthyle et de 2 cm^3 d'éthérate de trifluorure de bore.

Le mélange est agité 7 heures à température ambiante. On ajoute alors 20 ml d'une solution de carbonate de sodium saturée. Il se forme un sel, qui est dissout par addition d'eau. On extrait avec 3 portions d'éther de 50 ml et la phase éthérée est séchée. On distille et on obtient 1 g de diéthoxy-2,4 cyclopentène-2 one-1 90 ($Eb_{0,2}$ = 70°), Rdt 65 %.

Analyse	$C_9H_{14}O_3$	Calc. %	C 63,51	H 8,29
		Tr.	63,75	8,13

Spectre I R (film) (cm^{-1}) : $\nu_{C=O}$ 1720 ; $\nu_{C=C}$ 1620.

Spectre de R M N (CCl_4) (δ ppm) : 1,18 (triplet) (aire 3) (CH_3) ; 1,35 (triplet) (aire 1) (CH_3) ; de 1,9 à 2,9 (octuplet) (aire 2) (CH_2) ; 3,5 (quadruplet) (aire 2) (CH_2) ; 3,9 (quadruplet) (aire 2) (CH_2) ; 4,5 (multiplet) (aire 1) (H tertiaire) ; 6,3 (doublet) (J = 2,5 Hz) (aire 1) (H éthylénique).

TRIMETHOXY-2,4,4 CYCLOPENTENE-2 ONE-1 92

2 g de bromo-4 cyclopentène-3 dione-1,2 56 sont dissous dans 25 cm^3 de méthanol anhydre. On ajoute alors 2,2 g d'orthoformiate de méthyle et 2 cm^3 d'éthérate de fluorure de bore. Le mélange est agité 5 heures à température ambiante. On neutralise avec une solution de bicarbonate de sodium saturée et on extrait à l'éther. La phase organique est séchée et le solvant évaporé. On obtient un résidu jaune-rouge de 1,6 g de triméthoxy-2,4,4 cyclopentène-2 one-1 pratiquement pur qui est directement hydrolysé (Rdt 80 %).

Spectre I R (film) (cm^{-1}) : $\nu_{C=O}$ 1700 ; $\nu_{C=C}$ 1600.

Spectre de R M N (CCl_4) (δ ppm) : 2,5 (doublet) (aire 2) (CH_2) ; 3,33 (singulet) (aire 6) (2 CH_3) ; 3,85 (aire 3) (CH_3) ; 5,18 (multiplet) (aire 1) (H éthylénique).

TRIETHOXY-2,4,4 CYCLOPENTENE-2 ONE-1 91

Même mode opératoire que précédemment à partir de 700 mg de 57 et 1 g d'orthoformiate d'éthyle. Après agitation 12 heures et extraction, on obtient 500 mg de 91, Eb_{15} = 140°.

Spectre I R (film) (cm^{-1}) : $\nu_{C=O}$ 1700 ; $\nu_{C=C}$ 1600.

Spectre de R M N (CCl_4) (δ ppm) : 1,2 (multiplet complexe) (aire 9) (3 CH_3) ; 2,6 (multiplet) (aire 2) (CH_2) ; 3,55 (quadruplet) (aire 4) (2 CH_2) ; 4,05 (quadruplet) (aire 4) (CH_2) ; 5,15 (doublet dissymétrique) (J = 5 cps) (aire 1) (H éthylénique).

METHOXY-2 CYCLOPENTENE-2 DIONE-1,4 94

1,6 g de 92 sont agités dans 8 cm^3 d'HCl 5 % pendant 1 h 30. La phase aqueuse est extraite à l'éther. L'éther est séché et évaporé, le résidu cristallise. On obtient 1,14 g d'aiguilles très légères, F = 51°, que l'on recristallise dans CCl_4 pour enlever les traces de cyclopentanetrione-1,2,4 formées lors de cette hydrolyse, cette trione étant insoluble dans CCl_4 (Rdt 90 %).

Spectre I R (Nujol) (cm^{-1}) : $\nu_{C=O}$ 1760 ; $\nu_{C=O}$ 1700 ; $\nu_{C=C}$ 1600.

Spectre de R M N (CCl_4) (δ ppm) : 2,83 (singulet) (aire 2) (CH_2) ; 3,97 (singulet) (aire 3) (CH_3) ; 6,22 (singulet) (aire 1) (H éthylénique).

ETHOXY-2 CYCLOPENTENE-2 DIONE-1,4 93

Même mode opératoire que précédemment (Rdt 75 %).

Spectre I R : identique à 94.

Spectre de R M N (CCl_4) (δ ppm) : 1,45 (triplet) (aire 3) (CH_3) ; 2,95 (singulet) (aire 2) (CH_2) ; 4,15 (quadruplet) (aire 2) (CH_2) ; 6,25 (singulet) (aire 1) (H éthylénique).

CYCLOPENTANETRIONE-1,2,4 95

1,1 g de 94 sont hydrolysés par 10 cm^3 d'HCl 10 % pendant 12 heures à une température de 30 à 40°. On extrait 10 fois à l'éther la phase aqueuse. L'éther séché et évaporé, il reste un résidu de 845 mg qui cristallise (Rdt 80 %). Après sublimation à 90-100° sous 0,1 mm de Hg, on obtient des cristaux blancs, F = 170-172° (température de décomposition) - (Littérature (63) p. 37) = 173°).

Analyse	$C_5H_4O_3$	Calc. %	C 53, 57	H 3, 58
		Tr.	53, 43	3, 9

Spectre I R (Nujol) (cm^{-1}) : $\nu_{C=O}$ 1770 ; $\nu_{C=O}$ 1650 ; $\nu_{C=C}$ 1610.

Spectre de R M N ($CDCOCD_3$) (δ ppm) : 2,9 (singulet) (aire 2) (CH_2) ; 6, 23 (singulet) (aire 1) (H éthylénique) ; 5 à 5,5 (massif très arrondi) (OH).

PARTIE EXPERIMENTALE DE LA 2ème Partie

PREPARATION DES α-CETOLS ETHYLENIQUES 102 à 113

Mode opératoire général

Au magnésien du bromoalcène préparé dans le THF, on introduit lentement un défaut de cyclanedione-1,2 diluée également dans le THF de façon à maintenir la température à 20° environ. On poursuit l'agitation à température ambiante 1 ou 2 heures puis on verse le mélange réactionnel dans une solution saturée de NH_4Cl refroidi. Après plusieurs extractions à l'éther, les phases organiques sont rassemblées, lavées à l'eau puis séchées sur $MgSO_4$. Après évaporation des solvants sous pression réduite, le cétol est généralement obtenu par distillation sous vide.

Les cétols 102, 103, 108 et 112 ont déjà été décrits ((71) p. 42).

(ETHYL-1 VINYL)-2 HYDROXY-2 CYCLOPENTANONE 104

Au départ de 7 g de bromo-2 butène-1 et de 1,5 g (0,015 mole) de cyclopentanedione 8, on isole 1,7 g de cétol 104 utilisé tel quel (Rendement en produit brut 72 %).

Spectre I R (film) (cm^{-1}) : $\nu_{C=O}$ 1740 ; $\nu_{C=C}$ 1640 ; ν_{C-H} 3100 ; ν_{O-H} 3400.

Spectre de R M N (CCl_4) (δ ppm) : 1,1 (triplet) (J = 7 cps) (aire 3) (CH_3) ; 3 (aire 1) (OH) ; 4,90 (multiplet fin) (aire 1) (H éthylénique) ; 5 (multiplet fin) (aire 1) (H éthylénique).

HYDROXY-2 (PROPENE-1 YL)-2 CYCLOPENTANONE-1 105

Au départ de 10 g de bromo-1 propène-1 (mélange cis + trans) et de 3,3 g (0,034 mole) de 8, on obtient, après distillation, 3,8 g de 105. $Eb_{0,08}$ = 61°, Rdt 80 %.

Spectre I R (film) (cm^{-1}) : $\nu_{C=O}$ 1740 ; $\nu_{C=C}$ 1650 ; ν_{OH} 3400.

Spectre de R M N (CCl_4) (δ ppm) : 1,7 (multiplet) (aire 3) (CH_3) (isomère cis et trans) ; 1,9 à 2,3 (multiplet) (aire 6) (3 CH_2) ; 3,25 (aire 1) (OH) ; 5,4 à 5,9 (multiplet) (aire 2) (2 H éthyléniques).

HYDROXY-2 (METHYL-2 PROPENE-1) YL-2 CYCLOPENTANONE 106

106 est préparé par réaction du magnésien obtenu au départ de 33 g de bromo-1 méthyl-2 propène sur 10 g (0,1 mole) de 8. Par distillation, on isole 6 g (Rdt 40 %) de cétol 106. $Eb_{0,1}$ = 65-67°.

Spectre I R (film) (cm^{-1}) : $\nu_{C=O}$ 1740 ; $\nu_{C=C}$ 1655 ; ν_{OH} 3400.

Spectre de R M N (CCl_4) (δ ppm) : 1,75 (singulet) (aire 6) (2 CH_3) ; 3,3 (aire 1) (OH) ; 5,2 (multiplet fin) (aire 1) (H éthylénique).

HYDROXY-2 ISOPROPENYL-2 METHYL-5 CYCLOPENTANONE 107

Ce cétol est obtenu également en faisant réagir 4 équivalents de bromure d'isopropényl magnésien directement sur un équivalent de méthyl-3 cyclopentanedione-1,2 29 ((30) p. 12). Rdt 90 %, $Eb_{0,04}$ = 46°.

Spectre I R (film) (cm^{-1}) : $\nu_{C=O}$ 1740 ; $\nu_{C=C}$ 1650 ; $\nu_{=C-H}$ 3100 ; ν_{OH} 3450.

Spectre de R M N (CCl_4) (ppm) : 1,1 (doublet) (J = 7 Hz) (aire 3) (CH_3) ; 1,8 (doublet) (J = 1 Hz) (aire 3) (CH_3) ; 3,3 (singulet) (OH) ; 4,65 (multiplet étroit) (aire 1) (H éthylénique) ; 4,9 (multiplet large) (aire 1) (H éthylénique).

Spectre de masse : Masse moléculaire trouvée : 154, 0995, ce qui correspond à la formule brute $C_9H_{14}O_2$. (Masse moléculaire calculée : 154, 099373).

Pics principaux (> 30 %) : 136, 111, 93, 91, 84, 69 (pic de base), 67.

HYDROXY-2 ISOPROPENYL-2 CYCLOHEXANONE 109

A partir de 40 g de bromo-2 propène et de 11,2 g (0,1 mole) de cyclohexanedione 96 préparée selon (149), on obtient 11,5 g (Rdt 74 %) de cétol 109, $Eb_{0,01}$ = 58-60°.

Spectre I R (film) (cm^{-1}) : $\nu_{C=O}$ 1715 ; $\nu_{C=C}$ 1650 ; ν_{C-H} 3100 ; ν_{OH} 3470.

Spectre de R M N (CCl_4) (δ ppm) : 1,68 (doublet) (J = 1 Hz) (aire 3) (CH_3) ; 4 (aire 1) (OH) ; 4,95 (multiplet fin) (aire 1) (H éthylénique) ; 5, 05 (multiplet fin) (aire 1) (H éthylénique).

(ETHYL-1 VINYL)-2 HYDROXY-2 CYCLOHEXANONE-1 110

A partir de 4 g de bromo-2 butène-1 et 1,1 g (0,01 mole) de 96, on obtient, après distillation, 1,1 g (Rdt 65 %) de 110. $Eb_{0,06}$ = 63-66°.

Spectre I R (film) (cm^{-1}) : $\nu_{C=O}$ 1715 ; $\nu_{C=C}$ 1645 ; $\nu_{=C-H}$ 3100 ; ν_{OH} 3470.

Spectre de R M N (CCl_4) (δ ppm) : 1,05 (triplet) (J = 7 Hz) (aire 3) (CH_3) ; 3,65 (aire 1) (OH) ; 4,80 (multiplet) (aire 1) (H éthylénique) ; 5,05 (multiplet fin) (aire 1) (H éthylénique).

---

(149) E.G. RANK, G.F. SMITH, C.U. BAWKS et H. DIELS, J. Org. Chem., 1945, 10, 199.

HYDROXY-2 ISOPROPENYL-2 CYCLOHEPTANONE 113

A partir de 17 g de bromo-2 propène et de 6,3 g (0,05 mole) de cycloheptanedione-1,2 ((29) p. 11), on obtient 6 g (Rdt 72 %) de cétol 113, Eb_{15} = 96°.

Spectre I R (film) (cm^{-1}) : $\nu_{C=O}$ 1700 ; $\nu_{C=C}$ 1640 ; $\nu_{=C-H}$ 3100 ; ν_{OH} 3500.

Spectre de R M N (CCl_4) (δ ppm) : 1,7 (doublet) (J = 1 Hz) (aire 3) (CH_3) ; 3,8 (aire 1) (OH) ; 4,85 (multiplet) (aire 2) (2 H éthyléniques).

PYRROLIDINO-2 CYCLOOCTENE-2 ONE-1 99

On porte à reflux 14 g (0,1 mole) de cyclooctanedione 97 (150) et 9 g de pyrrolidine dans 250 cm^3 de benzène anhydre. Après avoir recueilli la quantité d'eau théorique (1 h - Dispositif de Dean-Stark), on évapore le benzène et l'excès de pyrrolidine. Le résidu est utilisé tel quel. L'examen des spectres indique une conversion totale de 97 en 99.

Spectre I R (film) (cm^{-1}) : $\nu_{C=O}$ 1695 ; $\nu_{C=C}$ 1620.

Spectre de R M N (CCl_4) (δ ppm) : 1,4 à 2 (massif) (aire 12) (6 CH_2) ; 2,4 (massif) (aire 2) (CH_2) ; 2,85 (multiplet) (aire 4) (2 CH_2) ; 4,2 (triplet) (J = 7 Hz) (aire 1) (H éthylénique).

HYDROXY-2 ISOPROPENYL-2 CYCLOOCTANONE-1 114

On ajoute goutte à goutte 3,9 g de 99 (0,02 mole) dilués dans 20 cm^3 de THF au magnésien, préparé à partir de 4 g de bromo-2 propène. Après hydrolyse avec HCl 10 % dans la glace, extraction à l'éther et évaporation des solvants sous pression réduite, on distille le résidu. On receuille directement 1,3 g (Rdt 35 %) de 114. $Eb_{0,1}$ = 70-75°.

---

(150) G. WITTIG et A. KREKS, Chem. Ber., 1961, 94, 3260.

Spectre I R (film) (cm^{-1}) : $\nu_{C=O}$ 1700 ; $\nu_{C=C}$ 1640 ; $\nu_{=C-H}$ 3100 ; ν_{OH} 3475.

Spectre de R M N (CCl_4) (δ ppm) : 1,65 (singulet) (aire 3) (CH_3) ; 5 (multiplet fin) (aire 1) (H éthylénique) ; 5,1 (multiplet fin) (aire 1) (H éthylénique).

PREPARATION DES α-CETOLS ETHYLENIQUES 115 à 118

Mode opératoire général

A une suspension de bromure de vinyle magnésium ou d'isopropényl magnésium (préparé à partir de 0,25 mole de Mg) dans 100 cm^3 de THF anhydre, on ajoute en maintenant une bonne agitation, une solution de 0,15 mole d'énamine 100 (préparée selon (68) p. 39) ou 101 (obtenu à partir de la méthyl-3 cyclohexanedione-1,2 (151)) dans 50 cm^3 de T H F. Pendant l'addition (1 heure) un léger reflux est maintenu. On laisse ensuite revenir à la température ambiante et le mélange réactionnel est versé sur un mélange glace-HCl 10 %. Après décantation, la phase aqueuse est extraite trois fois à l'éther. Les phases organiques sont rassemblées, lavées à l'eau, séchées sur $MgSO_4$ et concentrées. Le résidu est distillé sous vide. Les rendements sont quantitatifs.

HYDROXY-2 METHYL-3 VINYL-2 CYCLOPENTANONE 115 ($Eb_{0,05}$ = 85-88°)

Spectre I R (film) (cm^{-1}) : $\nu_{C=O}$ 1745 ; $\nu_{C=C}$ 1660 ; $\nu_{=C-H}$ 3150 ; ν_{OH} 3460.

Spectre de R M N (CCl_4) (δ ppm) : 0,95 (doublet) (J = 6 Hz) (aire 3) (CH_3) ; 1,7 à 2,5 (massif) (aire 5) (2 CH_2 + H tertiaire) ; 3,25 (singulet) (aire 1) (OH) ; 5 à 6 (multiplet) (aire 3) (3 H éthyléniques).

(151) E.R. BUCHMAN et H. SARGENT, J. Org. Chem., 1942, 7, 148.

HYDROXY-2 ISOPROPENYL-2 METHYL-3 CYCLOPENTANONE 116 ($Eb_{0,06}$ = 93-95°)

Spectre I R (film) (cm^{-1}) : $\nu_{C=O}$ 1745 ; $\nu_{C=C}$ 1650 ; $\nu_{=C-H}$ 3100 ; ν_{OH} 3450.

Spectre de R M N (CCl_4) (δ ppm) : 0,95 (doublet) (J = 6 Hz) (aire 3) (CH_3) ; 1,65 (doublet) (J = 1 Hz) (aire 3) (CH_3) ; 1,7 à 2,5 (massif) (aire 5) (2 CH_2 + 1 H tertiaire) ; 2,85 (singulet) (aire 1) (OH) ; 4,95 (singulet large) (aire 2) (2 H éthyléniques).

HYDROXY-2 METHYL-3 VINYL-2 CYCLOHEXANONE 117

Spectre I R (film) (cm^{-1}) : $\nu_{C=O}$ 1715 ; $\nu_{C=C}$ 1640 ; $\nu_{=C-H}$ 3100 ; ν_{OH} 3450.

Spectre de R M N (CCl_4) (δ ppm) : 0,9 (doublet) (J = 7 Hz) (aire 3) (CH_3) ; 1,5 à 2,6 (massif) (aire 7) (3 CH_2 + 1 H tertiaire) ; 3,9 (singulet) (aire 1) (OH) ; 5 à 6,5 (multiplet) (aire 3) (3 H éthyléniques).

HYDROXY-2 ISOPROPENYL-2 METHYL-3 CYCLOHEXANONE 118 ($Eb_{0,1}$ = 105-110°)

Spectre I R (film) (cm^{-1}) : $\nu_{C=O}$ 1710 ; $\nu_{C=C}$ 1640 ; $\nu_{=C-H}$ 3100 .; ν_{OH} 3450.

Spectre de R M N (CCl_4) (δ ppm) : 0,9 (doublet) (J = 7 cps) (aire 3) (CH_3) ; 1,7 (singulet large) (aire 3) (CH_3) ; 1,7 à 2,8 (massif) (aire 7) (3 CH_2 + 1 H tertiaire) ; 4 (singulet) (aire 1) (OH) ; 4,85 à 5,3 (multiplet) (aire 2) (2 H éthyléniques).

Action de H_2SO_4 20 % sur les α-cétols

(METHYL-2 PROPENE-1 YL)-2 CYCLOPENTENE-2 ONE-1 120

On agite fortement, à 60° pendant 4 heures, 2,9 g (0,02 mole) d'hydroxy-2 (méthyl-2 propène-1)yl-2 cyclopentanone 106 avec 25 cm^3 d'H_2SO_4 20 %. Le mélange, refroidi et saturé par $(NH_4)_2SO_4$ est extrait plusieurs fois à l'éther. Les phases éthérées sont rassemblées, lavées et séchées sur $MgSO_4$.

On recueille après distillation 2,4 g de 120 sous forme d'une huile mobile. $Eb_{0,05}$ = 54°, (Rdt 82 %).

Spectre I R (film) (cm^{-1}) : $\nu_{C=O}$ 1700 ; $\nu_{C=C}$ 1650 ; $\nu_{C=C}$ 1610.

Spectre de R M N (CCl_4) (δ ppm) : 1,82 (singulet) (aire 3) (CH_3) ; 1,91 (singulet) (aire 3) (CH_3) ; 2,25 (multiplet) (aire 2) ($-CH_2-$) ; 2,6 (massif) (aire 2) ($-CH_2-$) ; 5,8 (multiplet fin) (aire 1) (1 H éthylénique) ; 7,30 (triplet) (J = 3 Hz) (aire 1) (H éthylénique du cycle).

DIMETHYL-2,2 CYCLOOCTANEDIONE-1,3 125

3 g de cétol 113 sont soumis à l'action de 20 ml d'H_2SO_4 20 % pendant 4 heures à 90°. Après extraction à l'éther et traitement habituel, le résidu est repris à l'éther de pétrole pour éliminer les résines formées. (Ces résines peuvent être éliminées aussi par passage du résidu sur alumine neutre). Après ce traitement, la C P V du produit brut (1,35 g) indique que 125 représente 90 % du mélange brut (Rdt 40 %) (colonne 4 m Réoplex 400 - Chrom. G ; débit He = 17 cm^3/mn ; θ = 150° ; temps de rétention 36 mn).

Spectre I R (film) (cm^{-1}) : $\nu_{C=O}$ 1690.

Spectre de R M N (CCl_4) (δ ppm) : 1,21 (singulet très fin) (aire 6) (2 CH_3) ; 1,65 (massif) (aire 6) (3 CH_2) ; 2,4 (massif) (aire 4) (2 CH_2).

Les 4 protons à 2,4 ppm sont déplacés de façon identique vers les champs faibles par addition d'une concentration croissante d'Eu $(DPM)_3$.

Analyse : la spectrographie de masse haute résolution donne un pic moléculaire M^+ à 168, 11496 (mesure relative par rapport au pic 168,988835 du PFK utilisé comme référence), ce qui correspond à la formule brute $C_{10}H_{16}O_2$ (M_{cal} = 168, 11502).

Pics principaux (> 25 %) : 123, 98, 83, 81, 71, 70 (pic de base), 67.

ACIDE METHYL-8 OXO-7 NONANOIQUE 131 (Acide méthyl-8 oxo-7 pelargonique)

En soumettant le cétol 113 aux mêmes conditions que précédemment pendant 16 heures, le chromatogramme du produit brut indique que celui-ci est constitué de dione 125 (même colonne, θ = 180°, débit He = 40 cm^3/mn, temps de rétention 4 mn) et d'acide méthyl-8 oxo-7 nonanoïque (temps de rétention 17 mn).

Spectre I R (film) (cm^{-1}) : $\nu_{C=O}$ 1700 ; bande acide très large dans la région de 3000.

Spectre de R M N (CCl_4) (δ ppm) : 1,1 (doublet) (J = 7 cps) (aire 6) (2 CH_3) ; 1,4 à 2 (massif) (aire 6) (3 CH_2) ; 2,4 (multiplet) (aire 5) (2 CH_2 + 1 H tertiaire) ; 10,2 (aire 1) (OH d'acide).

Analyse : La spectrographie de masse haute résolution donne un pic moléculaire M^+ à 186,1256, ce qui correspond à la fromule brute $C_{10}H_{18}O_3$ (M_{cal} = 186,12558).

Pics principaux (> 25 %) : 168, 143, 125 (pic de base), 97, 86, 73, 71, 69, 55.

DIMETHYL-2,2 CYCLONONANEDIONE-1,3 126

0,8 g de cétol 114 sont soumis à l'action de 10 cm^3 d'H_2SO_4 20 % pendant 4 heures à 90°. Après traitement habituel et filtration sur alumine neutre, on obtient 126 avec un rendement de 55 %. Ce composé purifié par C P V (colonne SE 30 de 3 m ; θ = 170° ; débit He : 30 cm^3/mn ; temps de rétention 10 mn) cristallise, F = 61° (éther-pentane).

Spectre I R (film) (cm^{-1}) : $\nu_{C=O}$ 1700.

Spectre de R M N (CCl_4) (δ ppm) : 1,3 (singulet fin) (2 CH_3) ; 1,2 à 1,9 (massif) (aire 8) (4 CH_2) ; 2,4 (multiplet) (aire 4) (2 $-CH_2-$ en α des carbonyles).

Spectre U V : λ_{max}^{EtOH} = 293 nm (ε = 480).

ETHYL-3 CYCLOPENTANEDIONE-1,2 30

On agite fortement, à 60° pendant 15 heures, 6,3 g (0,05 mole) de cétol 102 avec 50 cm^3 d'H_2SO_4 20 %. Le mélange, saturé par $(NH_4)_2SO_4$ après refroidissement, est extrait à l'éther. Les phases organiques rassemblées sont lavées à l'eau et séchées sur $MgSO_4$. On recueille par distillation 3,2 g (Rdt 52 %) de dione 30. $Eb_{0,1}$ = 68-70° (Littérature (30) p. 12, $Eb_{0,3}$ = 73-75°).

L'huile obtenue cristallise lentement. F = 40-42° (éther-pentane).

Les données spectrales de ce composé sont identiques à celles décrites dans la littérature ((30) p. 12).

ISOPROPYL-3 CYCLOPENTANEDIONE-1,2 31

8,9 g de cétol 103 (0,06 mole) sont agités avec 40 cm^3 d'H_2SO_4 20 % ou d'HCl 4 n pendant 2 heures à 80°. Le mélange est ensuite refroidi et extrait à l'éther. Les phases organiques sont séchées et concentrées sous pression réduite. Le résidu cristallise partiellement. Par trituration avec du pentane, on isole 7,7 g de dione 31 sous forme cristallisée. F = 66-68° (recristallisation éther-pentane), Rdt 87 %.

Spectre I R (Nujol) (cm^{-1}) : $\nu_{C=O}$ 1700 ; $\nu_{C=C}$ 1650 (forte) ; ν_{OH} 3300.

Spectre de R M N (CCl_4) (δ ppm) : 1,18 (doublet) (J = 7 cps) (aire 6) (2 CH_3) ; 2,41 (singulet fin) (aire 4) (2 CH_2) ; 2,8 à 3,3 (multiplet fin) (aire 1) (1 H tertiaire) ; 6,3 (singulet) (aire 1) (OH d'énol).

Spectre U V : λ_{max}^{EtOH} = 260 nm (ε = 10 100).

Spectre de masse : M^+ = 140 ($C_8H_{12}O_2$) ; M_{cal} = 140, 0839.

(METHYL-1 PROPYL)-3 CYCLOPENTANEDIONE-1,2 119

1,7 g de cétol brut 104 (0,011 mole) soumis à l'action de 15 cm^3 d'H_2SO_4 20 % à 80° pendant 2 heures conduit, après traitement habituel, à 1,1 g (Rdt 69 %) d'une huile visqueuse. $Eb_{0,05}$ = 60-64°.

En C P V (colonne XF 60 de 3 m à 180°, débit He 30 cm^3/mn) le produit distillé ne donne qu'un seul pic (temps de rétention 14 mn).

Spectre I R (film) (cm^{-1}) : $\nu_{C=O}$ 1700 ; $\nu_{C=C}$ 1640 (forte) ; ν_{OH} 3350.

Spectre de R M N (CCl_4) (δ ppm) : 0,9 (triplet dissymétrique) (J = 7 Hz) (aire 3) (CH_3) ; 1,1 (doublet) (J = 7 Hz) (aire 3) (CH_3) ; 2,4 (singulet fin) (aire 4) (2 $-CH_2-$ caractéristiques d'une telle structure) ; 2,75 (multiplet) (aire 1) (1 H tertiaire) ; 6,7 (singulet) (aire 1) (OH d'énol).

ETHYL-3 METHYL-4 CYCLOPENTANEDIONE-1,2 127

6 g (0,04 mole) de cétol 115 sont agités fortement dans 50 cm^3 d'H_2SO_4 20 %. La température du mélange est maintenue à 90° pendant 3 heures. Après refroidissement, la solution est saturée avec du $(NH_4)_2SO_4$ est extraite 5 à 6 fois à l'éther. Les phases éthérées sont rassemblées, séchées et concentrées. On obtient un résidu marron qui est repris à l'éther de pétrole pour éliminer les oligomères. Après distillation, on obtient 3,4 g de dione 127 sous forme d'huile. $Eb_{0,06}$ = 65°, Rdt 55 %.

Spectre I R (film) (cm^{-1}) : $\nu_{C=O}$ 1700 ; $\nu_{C=C}$ 1660 (forte) ; ν_{OH} 3350.

Spectre de R M N ($CDCl_3$) (δ ppm) : 1,13 (triplet) (J = 7 Hz) (aire 3) (CH_3) ; 1,5 (doublet) (J = 7 Hz) (aire 3) (CH_3) ; 2 à 2,9 (multiplet) (aire 5) (2 CH_2 + 1 H tertiaire) ; 6,8 (massif arrondi) (aire 1) (OH d'énol).

ISOPROPYL-3 METHYL-4 CYCLOPENTANEDIONE-1,2 128

3,3 g (0,02 mole) de cétol 116 sont traités suivant les mêmes conditions opératoires que 115. Le résidu, après avoir été repris à l'éther de pétrole, cristallise. On obtient 2,3 g de dione 128 (Rdt 70 %), F = 41° (éther).

Spectre I R (Nujol) (cm^{-1}) : $\nu_{C=O}$ 1700 ; $\nu_{C=C}$ 1650 (forte) ; ν_{OH} 3350.

Spectre de R M N (CCl_4) (δ ppm) : 1,25 (quadruplet) (aire 9) (3 CH_3) ; 1,7 à 3 (multiplet) (aire 4) ($-CH_2$ + 2 H tertiaires) ; 6,5 (massif arrondi) (aire 1) (OH d'énol).

(CCl_4 + Pyridine) : 1,05 (doublet) (J = 6,5 Hz) (aire 3) (CH_3) ; 1,20 (doublet) (J = 7 Hz) (aire 3) (CH_3) ; 1,23 (doublet) (J = 7 Hz) (aire 3) (CH_3) ; 1,8 (doublet) (J = 16 Hz) (aire 1) (1 H tertiaire) ; 2,2 à 3 (multiplet) (aire 3) (1 CH_2 + 1 H tertiaire).

Spectre U V : λ_{max}^{EtOH} = 257 nm (ε = 8 700).

ETHYL-3 CYCLOHEXANEDIONE-1,2 121

7,0 g de cétol 108 (0,05 mole) sont soumis à l'action de 70 cm^3 d'H_2SO_4 20 % à 80° pendant 3 heures. Après extraction et distillation du résidu, on obtient 5,3 g (Rdt 75 %) de dione 121 sous forme d'huile, cristallisant spontanément à une température inférieure à 20°. $Eb_{0,1}$ = 65-68°. (Littérature (86) p. 55, Eb_1 = 76-8°, F = 22-23°).

Spectre I R (film) (cm^{-1}) : $\nu_{C=O}$ 1680 ; $\nu_{C=C}$ 1650 (forte) ; ν_{OH} 3420.

Spectre de R M N (CCl_4) (δ ppm) : 1,1 (triplet) (J = 7 Hz) (aire 3) (CH_3) ; 2 (massif) (aire 2) (CH_2) ; 2,4 (multiplet) (aire 6) (3 CH_2) ; 6,7 (massif arrondi) (aire 1) (OH).

ISOPROPYL-3 CYCLOHEXANEDIONE-1,2 122

7,7 g (0,05 mole) de cétol 109 sont traités par 40 cm^3 d'H_2SO_4 20 % pendant 2 heures à 80°. Après traitement habituel, le résidu brut conduit à 7 g (Rdt 90 %) de dione 122 qui cristallise à froid (F < 20°). Après distillation ($Eb_{0,1}$ = 62-63°) et recristallisation du distillat, le composé fond à 28-29°.

Spectre I R (film) (cm^{-1}) : $\nu_{C=O}$ 1680 ; $\nu_{C=C}$ 1650 (intense) ; ν_{OH} 3420.

Spectre de R M N (CCl_4) (δ ppm) : 1,1 (doublet) (J = 3 Hz) (aire 6) (2 CH_3) ; 1,8 à 2,5 (multiplet) (aire 6) (3 CH_2) ; 3,1 (multiplet large) (aire 1) (1 H tertiaire) ; 6,5 (massif arrondi) (aire 1) (OH).

Spectre U V : λ_{max}^{EtOH} = 274 nm.

(METHYL-1 PROPYL)-3 CYCLOHEXANEDIONE-1,2 123

1,7 g (0,05 mole) de cétol 110 sont traités par 10 cm^3 d'H_2SO_4 20 % à 80° pendant 2 heures. Après traitement habituel, on obtient 1 g (Rdt 60 %) de 123 ($Eb_{0,08}$ = 59°) sous forme d'une huile visqueuse. En C P V (colonne XF 60 de 3 m à 180° ; débit He 30 cm^3/mn ; temps de rétention : 17 mn), ce distillat donne un pic unique.

Spectre I R (film) (cm^{-1}) : $\nu_{C=O}$ 1680 ; $\nu_{C=C}$ 1650 (intense) ; ν_{OH} 3440.

Spectre de R M N (CCl_4) (δ ppm) : 0,85 (triplet dissymétrique) (J = 7 Hz) (aire 3) (CH_3) ; 1 (doublet) (J = 7 cps) (aire 3) (CH_3) ; 1,3 à 2,5 (multiplet fin) (aire 8) (4 CH_2) ; 2,85 (multiplet large) (aire 1) (1 H tertiaire) ; 6 (massif arrondi) (aire 1) (OH d'énol).

ETHYL-3 METHYL-4 CYCLOHEXANEDIONE-1,2 129

4,9 g (0,03 Mole) de cétol éthylénique 117 sont agités dans 40 cm^3 d'H_2SO_4 20 %. La température est maintenue à 90° pendant 2 heures. Après refroidissement, saturation du mélange et extraction, on obtient par distillation du résidu 3 g de dione 129, $Eb_{0,05}$ = 64-65°, Rdt 60 %.

Spectre I R (film) (cm^{-1}) : $\nu_{C=O}$ 1675 ; $\nu_{C=C}$ 1640 (forte) ; ν_{OH} 3425.

Spectre de R M N (CCl_4) (δ ppm) : 1,1 (triplet) (J = 7 Hz) (aire 3) (CH_3) ; 1,2 (doublet) (J = 7 Hz) (aire 3) (CH_3) ; 1,6 à 2,8 (multiplet complexe) (aire 7) (3 CH_2 + 1 H tertiaire) ; 6 (massif arrondi) (aire 1) (OH d'énol).

ISOPROPYL-3 METHYL-4 CYCLOHEXANEDIONE-1,2 130 ou ORTHOMENTHANEDIONE-3,4

7 g (0,04 mole) de cétol 118 sont traités selon les mêmes conditions opératoires que 117. Le résidu obtenu conduit après distillation à 5,5 g de dione 130. $Eb_{0,1}$ = 95°, Rdt 80 %.

Spectre I R (film) (cm^{-1}) : $\nu_{C=O}$ 1675 ; $\nu_{C=C}$ 1645 (forte) ; ν_{OH} 3425.

Spectre de R M N (CCl_4) (δ ppm) : 1,15 (doublet) (J = 7 Hz) (aire 6) (2 CH_3) ; 1,2 (doublet) (J = 7 Hz) (aire 3) (CH_3) ; 1,5 à 2,2 (multiplet) (aire 2) (CH_2) ; 2,5 (multiplet) (aire 4) (1 CH_2 + 2 H tertiaires) 6,1 (massif arrondi) (aire 1) (OH d'énol).

Spectre U V : $\lambda_{max}^{CH_3OH}$ = 274 nm (ε = 9 400).

ETHYL-3 CYCLOHEPTANEDIONE-1,2 124

2 g de cétol 112 sont agités avec 15 cm^3 d'H_2SO_4 20 % pendant 3 heures à 80°. Après réaction, le composé filtré sur alumine neutre présente en C P V un pic unique (colonne SE 30 de 3 m ; θ = 150° ; débit He 40 cm^3/mn ; temps de rétention 12 mn). Rdt 55 %.

Spectre I R (film) (cm^{-1}) : $\nu_{C=O}$ 1700 ; $\nu_{C=O}$ de la forme énol à 1660 ; $\nu_{C=C}$ d'énol 1630 ; ν_{OH} d'énol 3400.

Spectre de R M N (CCl_4) (δ ppm) : 1,05 (triplet) (J = 7 Hz) (aire 3) (CH_3) ; 1,7 (massif) (aire 6) (3 CH_2) ; 2,4 (massif) (aire 4) (2 CH_2) ; 6,2 (massif arrondi) (aire 1) (OH d'énol).

Analyse (spectre de masse) : la spectrographie de masse haute résolution donne un pic moléculaire M^+ à 154, 0995, ce qui correspond à la formule brute $C_9H_{14}O_2$ (M_{cal} = 154, 099373).

Pics principaux (> 20 %) : 114, 113, 98, 89, 79, 67, 57 (pic de base), 55.

HYDROXY-2 ISOPROPYLIDENE-5 METHYL-2 CYCLOPENTANONE 133

1 g de cétol 107 dans 10 cm^3 d'H_2SO_4 10 % ou HCl 10 % sont agités fortement à température ambiante pendant 3 heures. Après extraction à l'éther, séchage de la phase éthérée et concentration, le résidu est distillé. On obtient le cétol isomère 133 avec un rendement de 90 %. $Eb_{0,04}$ = 44-46°.

Spectre I R (film) (cm^{-1}) : $\nu_{C=O}$ 1705 ; $\nu_{C=C}$ 1640 ; ν_{OH} 3340.

Spectre de R M N (CCl_4) (δ ppm) : 1,2 (singulet) (aire 3) (CH_3) ; 1,85 (singulet) (aire 3) (CH_3) ; 2,21 (triplet) (J = 1,5 cps) (aire 3) (CH_3) ; 2,5 (massif) (aire 2) ($-CH_2-$) ; 2,9 (massif) (aire 2) (CH_2) ; 7 (massif arrondi) (aire 1) (OH).

METHYL-2 ISOPROPYLIDENE-5 CYCLOPENTENE-2 ONE-1 134

Ce composé 133, après passage en C P V à une température de 160-180° (quelle que soit la phase stationnaire) conduit au produit deshydraté correspondant 134, qui cristallise à une température inférieure à 10°.

Spectre I R (film) (cm^{-1}) : $\nu_{C=O}$ 1690 ; $\nu_{C=C}$ 1650 et 1630.

Spectre de R M N (CCl_4) (δ ppm) : 1,75 (multiplet fin) (aire 2) (CH_3) ; 1,85 (singulet) (aire 3) (CH_3) ; 2,3 (doublet) (J 1 Hz) (aire 3) (CH_3) ; 3 (massif) (aire 2) (CH_2) ; 6,92 (multiplet fin) (aire 1) (H éthylénique).

Spectre U V : λ_{max}^{EtOH} 257 nm (ε = 13 600).

Analyse : la spectrographie de masse haute résolution donne un pic moléculaire M^+ à 136, 0889, ce qui correspond à la formule brute $C_9H_{12}O$ (M_{cal} = 136, 0888).

Pics principaux ($>$ 25 %) : 121, 93 (pic de base), 91, 77, 67.

ACTION DE HBr GAZEUX SUR L'HYDROXY-2 ISOPROPENYL-2 METHYL-5 CYCLOPENTANONE 107

Une solution de 1,25 M d'acide bromhydrique dans du méthanol est préparée par passage d'HBr gazeux et sec dans du méthanol anhydre. 7,7 g de 107 (0,05 mole) dissous dans 50 ml de méthanol sont additionnés à la solution en 1 heure environ. Après la fin de l'addition, la température est maintenue à 30-40° pendant 3 heures. Le mélange réactionnel une fois refroidi est dilué avec 150 ml de pentane et la solution obtenue est extraite 4 fois à l'eau. La phase organique est séchée sur $MgSO_4$. Après évaporation du pentane, on obtient une résidu de 6,3 g ne contenant plus de composé de départ 107. Par chromatographie sur couche mince, nous remarquons la présence de trois produits dont les proportions ont été déterminées par lecture des spectres de R M N du résidu brut. Ces 3 composés sont séparés par chromatographie sur colonne de gel de silice (éluant éther 10 - éther de pétrole toute fraction 90).

On recueille par ordre d'élution :

- la méthyl-2 isopropylidène-5 cyclopentène-2 one-1 134 (environ 35 % du mélange). Ce composé est identifié facilement par comparaison de ces spectres avec ceux du même composé obtenu différemment p. 126.

- la méthyl-5 isopropényl-2 cyclopentène-2 one-1 135 (environ 10 % du mélange).

Spectre I R (film) (cm^{-1}) : $\nu_{C=O}$ 1685 ; $\nu_{C=C}$ 1650 ; $\nu_{C=C}$ 1635 (forte).

Spectre de R M N (CCl_4) (δ ppm) : 1,18 (doublet) (J = 7 Hz) (aire 3) (CH_3) ; 1,91 (doublet) (J = 1 Hz) (aire 3) (CH_3) ; 2,1 à 3 (massif faible) (aire 3) (1 CH_2 et H tertiaire) ; 5,05 (multiplet) (aire 1) (H éthylénique du vinyle) ; 6,05 (multiplet) (aire 1) (H éthylénique du vinyle) ; 7,25 (triplet) (J = 2,5 Hz) (aire 1) (H éthylénique du cycle).

Analyse : la spectrographie de masse haute résolution donne un pic moléculaire M^+ à 136, 0889. Formule brute $C_9H_{12}O$ (M_{cal} = 136, 088810). La fragmentation est très voisine de celle observée pour le composé 134.

- la méthoxy-2 méthyl-2 isopropylidène-5 cyclopentanone 136 (environ 55 % du mélange).

Spectre I R (film) (cm^{-1}) : $\nu_{C=O}$ 1700 ; $\nu_{C=C}$ 1625

Spectre de R M N (CCl_4) (δ ppm) : 1,15 (singulet) (aire 3) (CH_3) ; 1,8 (singulet large) (aire 3) (CH_3) ; 2,20 (triplet) (J = 1,5 Hz) (aire 3) (CH_3) ; 3,09 (singulet) (aire 3) (CH_3-O).

Analyse : La spectrographie de masse haute résolution donne un pic moléculaire M^+ à 168,1151 (Réf. = 168,9888194), ce qui correspond à la formule brute $C_{10}H_{16}O_2$ (M_{cal} = 168,115023).

Pics principaux (> 25 %) : 153, 138, 136, 125, 121, 93, 91, 77, 72 (pic de base), 68.

La perte de méthanol (M/e = 136) augmente avec le temps.

Ce composé 136, instable à partir de 120°, ne peut être recueilli en C P V.

Préparation des α,β-époxy-cétones spiraniques

METHYL-2 OXA-1 SPIRO [2.4] HEPTANONE-4 145

A une solution refroidie à 0° de 6 g d'acide m-chloroperbenzoïque (pure à 85 %, 0,03 mole) dissous dans 100 cm^3 de chloroforme, on ajoute lentement 3,3 g (0,03 mole) d'éthylidène-2 cyclopentanone (152) diluée dans 40 cm^3 de chloroforme. Le mélange est agité fortement et la température est maintenue entre 3 et 5° pendant 36 heures. Le dépôt d'acide chlorobenzoïque est alors filtré. La phase chloroformique est lavée 3 fois avec une solution de carbonate de sodium 10 % et 1 fois à l'eau saturée.

La phase organique séchée et concentrée conduit à un résidu qui est chromatographié sur gel de silice afin d'éliminer le produit de départ qui n'a pas réagi (éluant : pentane - acétate d'éthyle 8 : 2). On obtient ainsi 1,8 g d'époxyde 145 (Rdt 46 %).

Les essais de distillation du résidu ont conduit à une dégradation du composé 145.

Spectre I R (film) (cm^{-1}) : $\nu_{C=O}$ 1745 ; ν_{C-O-C} 1150, 970.

---

(152) R. MAYER, Chem. Ber., 1955, 88, 1853.

Spectre de R M N (CCl_4) (δ ppm) : 1,28 (doublet) (J = 7 Hz) (aire 3) (CH_3) ; 1,7 à 2,6 (massif) (aire 6) (3 CH_2) ; 3,20 (quadruplet) (J = 5,5 Hz) (aire 1) (H tertiaire).

ETHYL-2 OXA-1 SPIRO [2.4] HEPTANONE-4 146

A une solution refroidie à 0° de 11,4 g d'acide m-chloroperbenzoïque dissous dans 150 cm^3 de chloroforme, on ajoute lentement 6,8 g (0,053 mole) de propylidène-2 cyclopentanone (153) diluée dans 80 cm^3 de chloroforme. La température est maintenue entre 5 et 8° pendant 24 heures. Après filtration du précipité, lavage avec une solution de Na_2CO_3 10 %, puis lavage à l'eau saturée de la phase chloroformique, on obtient par distillation 3,7 g d'époxyde 146, $Eb_{0,07}$ = 65-68°, Rdt 54 %.

Spectre I R (film) (cm^{-1}) : $\nu_{C=O}$ 1740 ; ν_{C-O-C} 1100, 1060, 940.

Spectre de R M N (CCl_4) (δ ppm) : pics caractéristiques : 1,20 (triplet) (aire 3) (CH_3) ; 3,05 (triplet) (J = 6 Hz) (aire 1) (H tertiaire).

DIMETHYL-2,2 OXA-1 SPIRO [2.4] HEPTANONE-4 147

A une solution refroidie à 0° de 6 g d'acide m-chloroperbenzoïque dissous dans 100 cm^3 de chloroforme, on ajoute lentement 3,7 g d'isopropylidène-2 cyclopentanone (154) dilués dans 50 cm^3 de chloroforme. Le mélange est maintenu entre 3 et 5° pendant 24 heures.

Le dépôt d'acide chlorobenzoïque est filtré et la solution lavée comme précédemment. La phase organique est séchée et le chloroforme évaporé. Le résidu, après distillation, conduit à 2,7 g dépoxyde 147, Eb_{15} = 115°, Rdt 70 %.

Spectre I R (film) (cm^{-1}) : $\nu_{C=O}$ 1745 ; ν_{C-O-C} 1090 très forte, 904.

Spectre de R M N (CCl_4) (δ ppm) : 1,33 (singulet) (aire 6) (2 CH_3) ; 1,7 à 2,5 (massif) (aire 6) (3 CH_2).

Spectre U V λ_{max}^{EtOH} 308 nm (ε = 50)

---

(153) L. BIRKOFER, S. MAN-KIM et H. ENGELS, Chem. Ber., 1962, 1495.

(154) R. CORNUBERT et C. BORREL, Bull. Soc. Chim., 1938, p. 958.

Spectre de masse : Masse moléculaire trouvée 140.
Pics principaux (> 25 %) : 124, 109, 100 (pic de base), 97, 92, 70, 67, 55.

METHYL-2 OXA-1 SPIRO [2.5] OCTANONE-4 149

A une solution contenant 16 g (0,13 mole) d'éthylidène-2 cyclohexanone (préparée selon (114) p. 71, à partir de l'hydroxy-méthylène cyclohexanone), 160 cm^3 de méthanol et 22 g d'eau oxygénée à 130 volumes, on ajoute 6,5 cm^3 d'une solution de soude 2,5 N. L'addition se fait en une heure environ en maintenant la température du mélange à 15°. L'agitation est maintenue 3 heures à température ambiante (20-25°). On verse alors le mélange dans 400 cm^3 d'une solution saturée de NaCl et on extrait à l'éther. La phase éthérée est séchée et concentrée. Le résidu est repris au benzène afin de sécher au mieux le produit brut. Après distillation, on obtient 14 g d'époxyde 149, Eb_{15} = 102-106°, Rdt 82 %.

Spectre I R (film) (cm^{-1}) : $\nu_{C=O}$ 1720 ; ν_{C-O-C} 1120 et 900.

Spectre de R M N (CCl_4) (δ ppm) : 1,25 (doublet) (J = 7 Hz) (aire 3) (CH_3) ;
1,5 à 2,5 (massifs) (aire 8) (4 CH_2) ;
2,92 (quadruplet) (J = 5,5 Hz) (aire 1) (H tertiaire).

Spectre de masse : Masse moléculaire trouvée : 140.
Pics principaux (> 25 %) : 125 (pic de base), 112, 97, 83, 79, 67, 59, 55.

ETHYL-2 OXA-1 SPIRO [2.5] OCTANONE-4 150

A une solution contenant 4 g (0,03 mole) de propylidène-2 cyclohexanone 142 (préparée selon (155)), 40 cm^3 de méthanol et 6 g d'eau oxygénée 130 volumes, on ajoute 1,5 cm^3 de soude 2,5 N. L'addition se fait comme précédemment à 15° et l'agitation est maintenue 3 heures. On verse le mélange réactionnel dans 100 cm^3 d'eau saturée et on extrait à l'éther. Le résidu obtenu après évaporation de l'éther et séchage au benzène est distillé. On obtient 3,5 g d'époxyde 150, Eb_{15} = 114-120°, Rdt 76 %.

Spectre I R (film) (cm^{-1}) : $\nu_{C=O}$ 1720 ; ν_{C-O-C} 1130, 900.

---

(155) G. LARDELLI, V. LAMBERTI, W.T. WELLER et A.P. DE JONGE, Rec. Trav. Chem. Pays-Bas, 1967, 86, 481.

Spectre de R M N (CCl_4) (δ ppm) : pics caractéristiques : 1,05 (triplet dissymétrique) (J = 7 Hz) (aire 3) (CH_3) ; 2,83 (triplet) (J = 6 Hz) (aire 1) (H tertiaire).

Spectre de masse : Masse moléculaire trouvée : 154.
Pics principaux (> 25 %) : 138, 125 (pic de base), 97, 79, 67, 55.

DIMETHYL-2,2 OXA-1 SPIRO [2.5] OCTANONE-4 151

A une solution contenant 10 g d'isopropylidène-2 cyclohexanone 143 (préparée selon (115) p. 71, à partir de la cyclohexanone carboxylate de méthyle), 100 cm^3 de méthanol et 15 g d'eau oxygénée 130 volumes, on ajoute 4,5 cm^3 de soude 2,5 N. Selon un mode opératoire identique au précédemment, on obtient 8,1 g d'époxyde 151 après distillation. Eb_{15} = 116-120°, Rdt 72 %.

Spectre I R (film) (cm^{-1}) : $\nu_{C=O}$ 1720 ; ν_{C-O-C} 1120, 1080, 900.

Spectre de R M N (CCl_4) (δ ppm) : 1,14 (singulet) (aire 3) (CH_3 cis) ; 1,37 (singulet) (aire 3) (CH_3 trans) ; 1,70 à 2,50 (massif) (aire 6) (3 CH_2).

Analyse : La spectrographie de masse haute résolution donne un pic moléculaire M^+ à 154, 0995 (par rapport au pic de référence 154, 9920110), ce qui correspond à la formule brute $C_9H_{14}O_2$ (M_{cal} = 154, 099373).
Pics principaux (> 25 %) : 139 (pic de base), 111, 97, 82, 70, 67, 57, 55.

Action de H_2SO_4 20 % sur les α,β-époxy-cétones spiraniques

ETHYL-3 CYCLOPENTANEDIONE-1,2 30

Un mélange de 1,8 g de méthyl-2 oxa-1 spiro[2.4]heptanone-4 145 et de 20 cm^3 d'H_2SO_4 20 % est vigoureusement agité à 60° pendant 4 heures. Après refroidissement et saturation par $(NH_4)_2SO_4$, le mélange est extrait à l'éther. Les extraits sont lavés à l'eau et séchés sur $MgSO_4$. Le solvant est ensuite évaporé et le produit réactionnel obtenu comportant un pourcentage important de résine est purifié par chromatographie sur alumine neutre. On isole ainsi 0,5 g de dione 30 déjà obtenue p.121, Rdt 35 %.

PROPYL-3 CYCLOPENTANEDIONE-1,2 153

2,8 g d'éthyl-2 oxa-1 spiro[2.4]heptanone-4 146 sont traités par 35 cm^3 d'H_2SO_4 20 % pendant 3 heures à 90°. Le résidu obtenu après réaction conduit par distillation ($Eb_{0,08}$ = 70-72°) à 1,6 g de dione 153 ((120) p. 78), Rdt 54 %.

Spectre I R (film) (cm^{-1}) : $\nu_{C=O}$ 1700 ; $\nu_{C=O}$ 1650 (forte) ; ν_{OH} 3300.

Spectre de R M N (CCl_4) (δ ppm) : 1,05 (triplet) (J = 7 Hz) (aire 3) (CH_3) ;
1,4 à 2,2 (massif) (aire 4) (2 CH_2) ;
2,5 (singulet) (aire 4) (2 CH_2 du cycle caractéristique d'une telle structure) ;
6,3 (massif arrondi) (aire 1) (OH d'énol).

ISOPROPYL-3 CYCLOPENTANEDIONE-1,2 31 et ACIDE METHYL-6 OXO-5 HEPTANOIQUE 155

2,6 g d'époxy-cétone di-substituée 147 sont traités par 25 cm^3 d'H_2SO_4 20 % pendant 3 heures à 90°. L'analyse par C P V (colonne SE 30 de 1,50 m à 190°) du résidu obtenu après réaction révèle la présence de 35 % de dione 31 déjà obtenue et décrite p.121 (temps de rétention 7 mn) et 50 % d'acide δ-cétonique 155 (temps de rétention 18 mn).

Un échantillon pur de 155 ((83 et 84) p. 51) donne :

Spectre I R (film) (cm^{-1}) : $\nu_{C=O}$ 1710 ; ν_{OH} bande très large entre 2500 et 3500.

Spectre de R M N (CCl_4) (δ ppm) : 1,08 (doublet) (J = 7 Hz) (aire 6) (2 CH_3) ; 1,5 à 2,1 (multiplet) (aire 2) (CH_2) ; 2,2 à 2,7 (multiplet) (aire 5) (2 CH_2 et 1 Hydrogène tertiaire) ; 9 (massif arrondi) (OH d'acide).

ACIDE CYCLOPENTYL-5 OXO-5 PENTANOIQUE 156

1 g d'époxyde de la cyclopentylidène-2 cyclopentanone 148 (préparée selon (107) p. 71) est traité par 10 cm^3 d'H_2SO_4 20 % pendant 3 heures à 90°. L'analyse par C P V (mêmes conditions que précédemment ; temps de rétention 21 mn) du résidu obtenu après réaction (0,63 g ; Rdt 63 %) révèle la présence du seul composé 156 déjà décrit ((106 p. 67).

ETHYL-3 CYCLOHEXANEDIONE-1,2 121

8 g de méthyl-2 oxa-1 spiro[2.5]octanone-4 149 sont traités par 100 cm^3 d'H_2SO_4 20 % pendant 2 heures à 60°. Le résidu obtenu après réaction (7,6 g ; Rdt 95 %) cristallise à froid (T < 20°).

Les spectres I R et de R M N de ce composé nous ont permis de l'identifier à la dione 121 déjà obtenue p.123.

PROPYL-3 CYCLOHEXANEDIONE-1,2 154

3,1 g d'éthyl-2 oxa-1 spiro[2.5]octanone-4 150 et 40 cm^3 d'H_2SO_4 20 % sont mis en réaction 2 heures à 60°. L'analyse du produit réactionnel (2,7 g ; Rdt 87 %) par C P V (colonne SE 30 - 1,50 m - débit 40cm^3/mn ; température 170°) montre la présence d'un seul composé qui se révèle être la propyl-3 cyclohexanedione-1,2 154 (temps de rétention 8 mn).

Spectre I R (film) (cm^{-1}) : $\nu_{C=O}$ 1680 ; $\nu_{C=C}$ 1645 (forte).

Spectre de R M N (CCl_4) (δ ppm) : 0,95 (triplet dissymétrique) (J = 7 Hz) (aire 3) (CH_3) ; 1,3 à 2 (massif complexe) (aire 4) (2 CH_2) ; 2 à 2,5 (multiplet) (aire 6) (3 CH_2) ; 6 (massif arrondi) (aire 1) (OH d'énol).

Analyse : La spectrographie de masse haute résolution donne un pic moléculaire M^+, très intense, à 154, 0993 (calculée par rapport au pic de référence 154, 9920110), ce qui correspond à la formule brute $C_9H_{14}O_2$ (M_{cal} = 154, 099373).

Pics principaux (> 25 %) : 139, 126, 125, 112, 97 (pic de base), 83, 79, 70, 67, 55.

DIOSPHENOL 157 et Φ DIOSPHENOL 158 ou p-MENTHANEDIONE-1,2

8,5 g d'époxyde de d-pulégone 152 (préparée selon (116) p. 71) sont traités par 80 cm^3 d'H_2SO_4 20 % pendant 3 heures à 60°.

L'examen en C P V du produit obtenu après distillation (5,1 g ; $Eb_{0,1}$ = 92-96° ; Rdt 60 %) du résidu réactionnel montre qu'il est constitué de 2 isomères :

- le Φ diosphénol 158 (temps de rétention 11 mn - 70 %) Reste sous la forme liquide.

$[\alpha]^{20}_{593}$ = + 42,4°

Spectre de R M N (CCl_4) (δ ppm) : identique à celui décrit récemment dans la littérature ((123) p. 81).

Analyse : La spectrographie de masse haute résolution donne un pic moléculaire M^+ à 168, 1171 (calculée par rapport au pic de référence 168, 988815), ce qui correspond à la formule brute $C_{10}H_{16}O_2$ (M_{cal} = 168, 1150).

Pics principaux (> 25 %) : 153, 139, 129, 125 (pic de base), 113, 107, 101, 97, 91, 83, 71, 69, 67, 55.

- le diosphénol 157 (colonne SE 30 ; 1,50 m ; 150° ; débit 40 cm^3/mn ; temps de rétention 14 mn - 30 %).

Ce composé fut identifié par comparaison de ses propriétés physiques et spectrales avec celles d'un échantillon authentique (F = 82° - Litt. ((122) p. 81) = 83°).

HYDROXY-2 ISOPROPENYL-2 CYCLOPENTANONE 103 à partir de l'EPOXYDE DE L'ISOPROPYLIDENE-2 CYCLOPENTANONE 147

A une solution de 1,8 g de 147 dans le benzène (50 cm^3), on ajoute 0,1 g d'acide para-toluène sulfonique. Le mélange est agité à température ambiante pendant 12 heures.

Le mélange réactionnel est lavé avec une solution de bicarbonate de sodium et à l'eau. Le benzène séché est évaporé. L'analyse par C P V du résidu brut montre la présence du seul composé : le cétol 103 déjà obtenu p. 113 (Rdt 90 %).